

THESE

PRESENTEE devant l'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilbert - René DELCROIX

DEFINITION D'UNE CERAMIQUE ARCHEOLOGIQUE

Analyse après activation neutronique suivant la méthode monostandard

Soutenue le 26 Juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. BOLFA

Président

M. GERL
C. JANOT

{ Examineurs

J. DESHAYES
J-CI PHILIPPOT

{ Invités

THESE

PRESENTEE devant l'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Gilbert - René **DELCROIX**

DEFINITION D'UNE CERAMIQUE ARCHEOLOGIQUE

Analyse après activation neutronique suivant la méthode monostandard

Soutenue le **26 Juin 1973** devant la Commission d'Examen

MM. J. BOLFA

Président

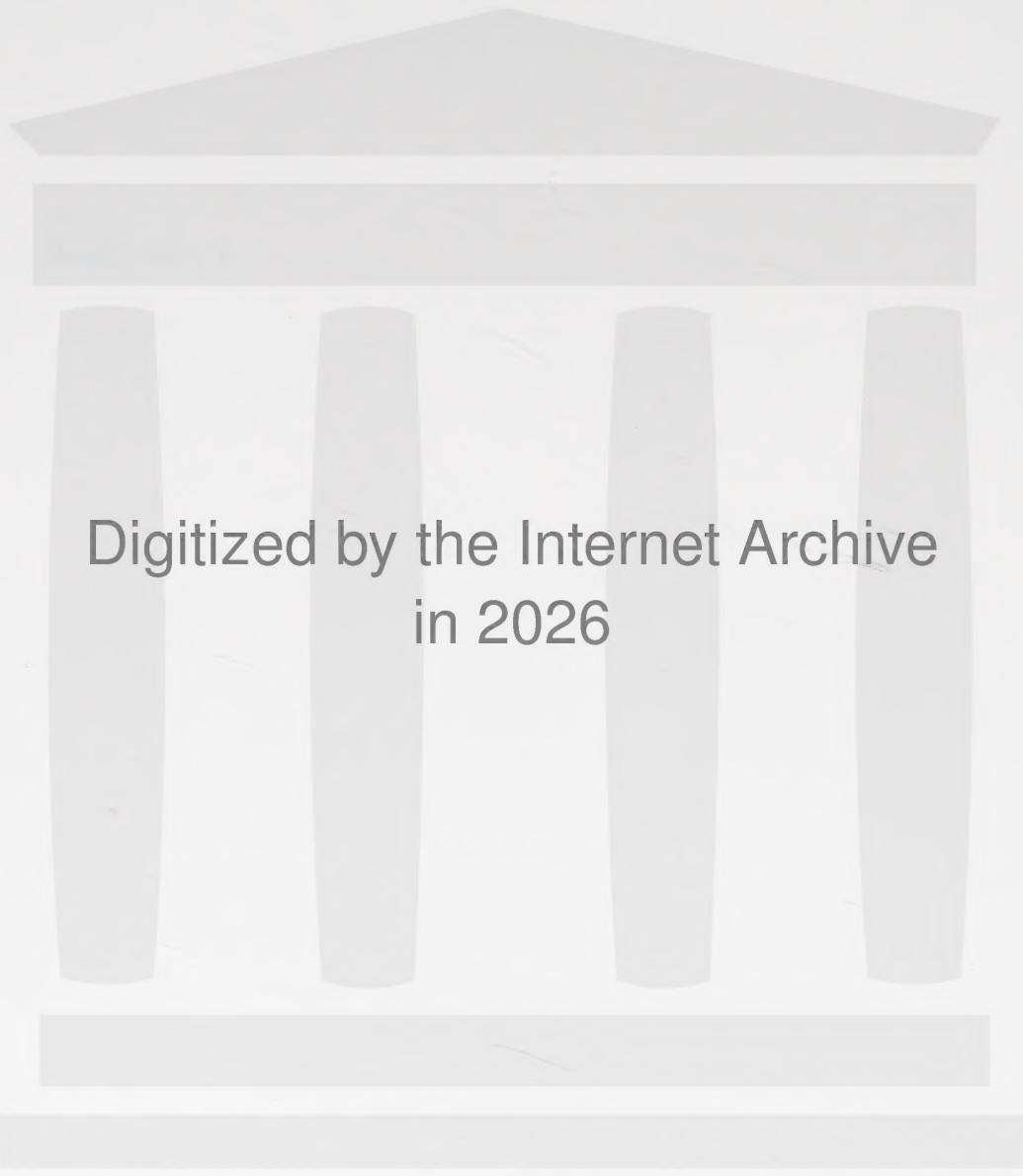
M. GERL
C. JANOT

{ Examineurs

J. DESHAYES
J-CI PHILIPPOT

{ Invités

à Jean-Claude



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551908_0023

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

J. HELLUY

PROFESSEURS

MM. ALAIS	Biologie	MM. GARNIER	Biologie
AUBRY	Chimie	GAYET	Biologie
BARRIOL	Chimie	GUILLIEN	Physique
BIZETTE	Physique	HADNI	Physique
BOLFA	Géologie	HEROLD	Chimie
CAUBERE	Chimie	HILLY	Géologie
CHARON	Biologie	HORN	Physique
DELPUECH	Chimie	Mlle HUET	Mathématiques pures
DUCHAUFOUR	Géologie	MM. KRAFFT	Biologie
DUVAL	Chimie	LEGRAS	Mathématiques Appliquées
EYMARD	Mathématiques pures	MANGENOT	Biologie
FELDEN	Physique	STEPHAN	Biologie
FERRIER	Mathématiques pures	SUHNER	Physique
FRUHLING	Physique	VEILLET	Biologie
		VUILLAUME	Biologie

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

Mme BASTICK	Chimie (I.N.P)	MM. MAINARD	Physique
MM. CONDE	Biologie	MALAPRADE	Chimie
DEPAIX	Mathématiques Appliquées	MARI	I.S.I.N.
FLECHON	Physique	MARTIN	M.P.C. Epinal
FRENTZ	Biologie	MORLET	Mathématiques appliquées
GAY	Biologie	PROTAS	Géologie
JANOT	Physique	RIVAIL	C.U.G.E.S.
Mme LUMER	Mathématiques pures	ROCCI	Géologie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BAUMANN	Physique	MM. GRANGE	I.S.I.N.
COEURE	Mathématiques pures	HILY	Mathématiques pures
DAVRAINVILLE	Biologie	NOVERRAZ	Mathématiques pures
DEXHEIMER	Biologie	ROQUES	Chimie
GERL	Physique	TOURET	Géologie
GILORMINI	(I.S.I.N.)	WEISLINGER	Physique

CHARGES D'ENSEIGNEMENT

MM. BRAUN	I.S.I.N.	MM. LUCIUS	M.P.C. Epinal
DUNSTETTER	M.P.S. (Epinal)	OVAERT	Mathématiques pures
GEORGE	Mathématiques pures	PREMILAT	Physique
GIRARDEAU	Mathématiques pures	BUYER	Mathématiques pures
HUMBERT	I.S.I.N.	SCHREIBER	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCE

MM. AMARIGLIO	Chimie	MM. GAGNY	C.U.G.E.S.
BURNEL	Chimie	GROSS	Chimie
CASTRO	Chimie	PUJOL	Physique
GADAL	Biologie	TAKAHASHI	Mathématiques pures

SECRETAIRE GENERAL

B. SEUROT

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

PARTIE I : ETUDE DE LA RADIOACTIVATION NEUTRONIQUE : METHODE MONOSTANDARD

CHAPITRE I - LA METHODE MONOSTANDARD

- 1 - Rappel : relation numérique fondamentale
- 2 - Irradiation : détermination de la valeur du flux
 - 2.1 - Définition de la méthode monostandard
 - 2.2 - Moniteur de flux
 - 2.3 - Détermination du flux
 - 2.4 - Conclusion
- 3 - Mesure : Rappel de la signification des raies contenues dans un spectrogramme

CHAPITRE II - ETUDE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LE SPECTROGRAMME SOUS SON ASPECT QUALITATIF

- 1 - Détection des pics
- 2 - Lecture en énergie
 - 2.1 - Précision de l'abscisse des pics photoélectriques
 - 2.2 - Correction de non linéarité
 - 2.3 - "Bibliothèque énergie"

CHAPITRE III - ETUDE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LE SPECTROGRAMME SOUS SON ASPECT QUANTITATIF

- 1 - Détection de l'activité sous le pic
- 2 - Choix de l'intensité de désintégration
- 3 - Choix de la section efficace
- 4 - Rendement de la détection
 - 4.1 - Calcul théorique
 - 4.2 - Détermination expérimentale

CHAPITRE IV - CONCLUSIONS SUR LA METHODE MONOSTANDARD

- 1 - Justesse
- 2 - Reproductibilité
 - 2.1 - Reproductibilité dans "l'espace" des énergies
 - 2.2 - Reproductibilité dans "l'espace" des isotopes
 - 2.3 - Reproductibilité dans "l'espace" des temps

PARTIE II : LA DEFINITION D'UNE CERAMIQUE ARCHEOLOGIQUE

CHAPITRE I - CONDITIONS EXPERIMENTALES

CHAPITRE II - RESULTATS DES MESURES

On envisage pour chaque élément :

- le nombre d'observations en fonction de l'époque mesure
- les interférences éventuelles,
- l'abondance .

CHAPITRE III - INTERPRETATION

- 1 - Etude de l'abondance des éléments
- 2 - Etude de la distribution des éléments
- 3 - Conclusion

CONCLUSION

AVANT PROPOS

Monsieur le Professeur J. BOLFA m'a fait l'honneur d'accepter la Présidence du Jury d'examen. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude, ainsi que Monsieur le Professeur M. GERL, Membre du Jury.

En prenant cette thèse sous sa direction, Monsieur le Professeur C. JANOT, a su m'apporter une aide efficace et compréhensive pour la réalisation de ces recherches. Je lui exprime ici une profonde estime pour la confiance qu'il m'a témoignée et l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Je tiens à exprimer ma respectueuse reconnaissance et mon entier dévouement à Monsieur J. CI PHILIPPOT, Chef du Laboratoire de Radiométrie d'Orsay, qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire et m'offrir ce thème de recherches. Ses conseils judicieux et ses critiques pertinentes m'ont toujours été du plus grand secours.

J'exprime aussi ma très vive reconnaissance à Monsieur le Professeur J. DESHAYES, Vice-Président de l'Université de Paris I, qui n'a cessé de faciliter mes recherches dans le domaine des Sciences Physiques Appliquées à l'Archéologie et qui m'a témoigné toute sa confiance en m'accordant la charge d'enseigner cette discipline à l'Institut d'Art et d'Archéologie.

Ma gratitude va encore à Monsieur G. HEMON, je lui sais gré d'avoir participé sans défaillance à la réalisation de ce travail.

Mes remerciements sont aussi destinés à tous ceux qui m'ont conseillé dans les problèmes de l'examen scientifique de la céramique ; je me bornerai à citer Messieurs P. BORDET, C. LAHANIER et Mademoiselle L. COURTOIS.

Je ne saurais enfin oublier que ces recherches n'ont pu être menées à ce terme que grâce à un travail en équipe, mené dans un esprit d'étroite collaboration. Que soient donc associés à ces travaux, Messieurs ALLENOU, AUDOIN, MARTINAT et SOUSTELLE.

INTRODUCTION

L'établissement d'une chronologie relative, fondée sur l'étude stratigraphique d'un site archéologique contemporain ou postérieur à la période néolithique repose avant tout sur la céramique. Les multiples aspects de cette production permettent de retracer les relations culturelles, les échanges commerciaux qui unissaient différents peuples.

La première classification de la céramique repose sur des critères typologiques, à savoir la forme, le décor (GARDIN 1970), le fini de la surface et la couleur de la pâte. (SHEPARD 1956, BALFET 1966).

Cet examen précisé par l'étude des qualités texturales de la pâte, comme la dureté (BLANC 1964), la cohésion (BODIN 1956), la porosité (CINTAS 1950), ou la perméabilité (BALFET 1966), aboutit à une seconde classification, plus fine que la précédente, fonction des différents critères précités. Cette dernière néanmoins, est encore insuffisante pour répondre au problème archéologique de la distinction entre fabrication locale et importation.

Aussi, l'étude minéralogique des constituants de la pâte céramique complète très souvent cette classification typologique et physique (COURTOIS 1971).

Cet examen pétrographique renseigne, par la présence de certains minéraux ou de certains fossiles contenus dans la pâte céramique sur le cadre géologique des carrières d'argile d'origine. On exclut ainsi certaines hypothèses sur l'origine géographique des carrières d'argile qui ont servi à la fabrication de la poterie.

La détermination des caractères spécifiques de la portion argileuse de la matrice céramique s'effectue grâce à la microscopie électronique (COURTOIS 1971), la diffraction X (BROTHWELL 1969, BIMSON 1969), l'analyse thermique différentielle (TITE 1969), l'analyse thermopondérale (TITE 1969).

Toutes ces méthodes d'analyses, si elles jettent quelque lumière sur certains aspects technologiques fondamentaux n'autorisent pas pour autant la discrimination des origines de la poterie.

Une autre tentative de classification repose sur l'hypothèse qu'une poterie provenant d'une région donnée, porte une empreinte géochimique caractéristique de la composition de l'argile de cette région. (PHILIPPOT - DELCROIX 1972).

Dans l'ensemble des éléments recensés, certains sont dits majeurs comme le silicium, l'aluminium, (en proportion supérieure à 10%), certains sont dits mineurs, comme le fer, le magnésium, le calcium, le sodium, le titane, le potassium, (en proportion voisine de 1%), certains, enfin sont appelés traces, comme le vanadium, le chrome, le cobalt, le lanthane, le cérium... (en proportion souvent inférieure à 100 ppm).

La géochimie des argiles montre que les teneurs en éléments majeurs varient peu d'une argile à l'autre (LAPADU - HARGUES 1968).

Par contre, on constate des différences importantes de concentration des éléments mineurs ou traces.

Ces éléments, liés à l'argile d'origine, se retrouveront dans la poterie analysée, à la condition nécessaire qu'ils restent solidement accrochés à l'argile.

Cette condition se traduit par trois hypothèses :

- aucun processus de migrations, d'accumulations ou d'échanges d'éléments lors du passage de l'argile brute au produit fini, processus lié à la technologie de fabrication ;
- aucun processus de migrations, d'accumulations ou d'échanges d'éléments lors de l'utilisation du produit fini ;
- aucun processus de migrations, d'accumulations ou d'échanges d'éléments lors de la conservation du produit fini dans son écosystème archéologique.

On peut penser alors à des éléments étroitement liés aux majeurs et peu solubles, comme le gallium, ou à des éléments stabilisés dans les sites des phylittes (nickel, cobalt, chrome, vanadium). On peut aussi songer à l'étude des éléments habituellement associés entre eux (uranium, thorium, zirconium, hafnium, niobium, tantale, ou à la série des terres rares).

Pour ces derniers, on préfère utiliser comme critères spécifiques, les anomalies de comportement de l'un ou l'autre des éléments d'une famille ainsi définie.

En conséquence, les seules méthodes d'analyse de la composition de la poterie raisonnablement utilisables sont celles qui :

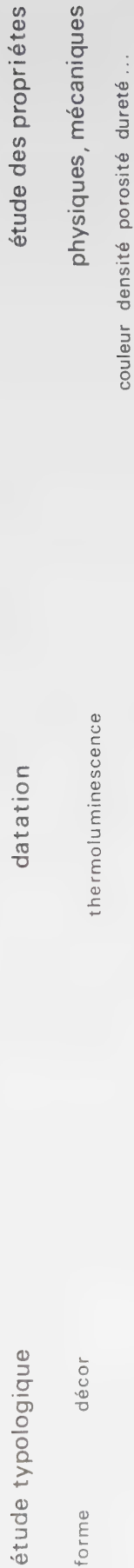
- déterminent simultanément un grand nombre d'éléments mineurs et traces,
- conduisent à des erreurs sur les résultats de mesure, bien inférieures aux dispersions observées entre deux poteries distinctes.

C'est-à-dire la spectrométrie d'émission (RICHARDS 1960), la spectrographie par absorption atomique (TITE 1972), la spectrométrie X (YOUNG 1957, LAHANIER 1972), la spectrométrie de masse à étincelles (BOUCHEZ 1972) et la radioactivation neutronique (PERLMAN 1969).

La figure 1 schématise la place relative de chacune des méthodes utilisées pour l'étude des céramiques archéologiques.

fig.1 METHODES ET TECHNIQUES D'ETUDE DES CERAMIQUES ARCHEOLOGIQUES

CERAMIQUES

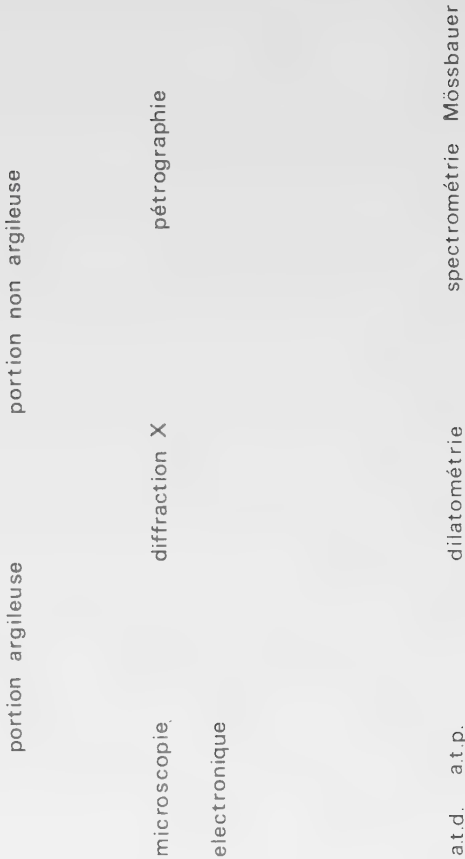


étude de la composition

élémentaire
globale



étude minéralogique



Notre choix s'est orienté vers la radioactivation neutronique – neutrons thermiques – pour les raisons suivantes :

- c'est une méthode d'analyse multiélémentaire qui, excluant toute séparation chimique, couvre très largement le domaine des éléments susceptibles de caractériser une poterie,
- c'est une méthode d'analyse non destructive :
 - . le nombre d'atomes créés, dans la plupart des cas pratiques d'irradiation est faible,
 - . l'échantillon irradié peut toujours être soumis à d'autres méthodes d'analyses,
- les résultats de mesure sur un même élément présentent une triple récurrence ; celle-ci se traduit par une bien meilleure appréciation de l'erreur commise sur le résultat de la mesure et affine par là-même les critères discriminants de la comparaison des céramiques :
 - chaque élément est saisi autant de fois qu'il possède d'isotopes activables sous la forme de nucléides émetteurs gamma,
 - chaque nucléide est déterminé autant de fois qu'il présente de raies gamme d'émission distinctes,
 - toutes les mesures sont répétées dans le temps pour tirer parti au mieux de la période de chacun des radionucléides;
- les deux éléments majeurs, silicium et aluminium, ne sont pas activables (silicium) ou disparaissent très rapidement (aluminium), car le radioélément créé possède une période radioactive courte.

Il est donc possible d'irradier la matrice "céramique" pendant un temps suffisamment long pour pouvoir faire apparaître les éléments en très faible proportion, sans pour autant être gêné par une radioactivité excessive, au moment "du comptage".

Les premières applications de la radioactivation neutronique thermique à l'étude des problèmes de comparaison de céramiques archéologiques reviennent aux Américains (SAYRE 1957) qui n'ont cessé depuis de préciser ces recherches grâce, d'une part à l'introduction des détecteurs Ge (Li) à haut pouvoir de résolution, et grâce à l'automatisation du dépouillement des spectres gamma d'autre part (PERLMAN 1969).

Cependant, une étude réalisée antérieurement, (DELCROIX, PHILIPPOT 1972), et traitant de la comparaison de céramiques médiévales, nous a clairement indiqué, qu'il était devenu indispensable, avant d'envisager la comparaison des céramiques entre elles, au sein d'un même atelier ou d'ateliers différents, de "définir", au préalable, non seulement la méthode d'analyse utilisée, mais encore la notion de poterie du point de vue composition élémentaire.

La méthode originale dite "monostandard", à laquelle nous avons eu recours, s'oppose à toutes les autres méthodes couramment employées en radioactivation neutronique, car elle ne se réfère pas, dans son aspect quantitatif, à un standard de même composition que l'échantillon analysé.

L'étude de cette méthode et de ses exigences composera le premier volet de notre mémoire.

La seconde partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude quantitative de la répartition des éléments d'une céramique, trouvée dans un four de potier à Argentan et datée de la première moitié du XIII^{ème} Siècle, qui nous a été aimablement fournie par Monsieur De Bouard, Directeur du Centre de Recherches Archéologiques..

L'aspect le plus positif de notre recherche est d'être parvenu à isoler plusieurs éléments, grâce à la finesse de la "méthode monostandard", qui autorisent une comparaison authentique des céramiques entre elles.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE DE LA RADIOACTIVATION NEUTRONIQUE : MÉTHODE MONOSTANDARD

CHAPITRE I

LA METHODE "MONOSTANDARD"

La méthode d'analyse par radioactivation neutronique thermique consiste à créer, au sein de l'échantillon à analyser, des radioéléments en quantité proportionnelle aux éléments stables (coefficient de proportionnalité propre à chacun des éléments), par l'intermédiaire d'un flux isotrope de neutrons thermiques d'énergie 0,025 eV, produits dans un réacteur nucléaire; à détecter les radioéléments ainsi créés et à mesurer leur radioactivité, à l'aide d'un spectromètre gamma constitué d'un détecteur (GOULDING 1966, DEARNALEY 1966) et d'un analyseur (STANFORD 1965, SAMUELI et al 1968).

1 - RAPPEL : RELATION NUMERIQUE FONDAMENTALE

La relation numérique exprime, par le jeu des différents paramètres physiques concernés, le lien qui existe entre la radioactivité des nucléides créés lors de l'irradiation -ou celle de leurs descendants- et la quantité de matière apportée par un élément déterminé au sein du matériau étudié.

Nous disposons d'une quantité Q d'un certain matériau, au sein duquel nous voulons doser la quantité m d'un élément quelconque qu'il renferme. Cet élément est mesuré par l'un de ses isotopes activables, d'abondance isotopique α .

Le nombre d'atomes de cet isotope s'exprime par :

$$\begin{array}{l} \text{Atomes de l'isotope} \\ \text{(avant irradiation)} \end{array} \quad n = 6,022 \times 10^{21} \cdot \frac{\alpha m}{A} \cdot Q$$

Pendant l'irradiation neutronique, (de durée θ , d'intensité de flux Φ), à partir des n atomes précédents -et jusqu'à ce que l'irradiation cesse- est créé un certain nombre n_1 de nouveaux atomes d'un radionucléide donné, qui se désintègrent avec la constante radioactive λ_1 .

Le mécanisme de cette création (proportionnelle à l'intensité du flux, à la durée de l'irradiation et à la section efficace σ de capture neutronique) est représenté par l'équation :

$$dn_1 = -\lambda_1 n_1 d\theta + n \phi \sigma d\theta$$

Lorsque cesse l'irradiation, le nombre total de nouveaux atomes créés est égal à :

$$\begin{array}{l} \text{Atomes du radionucléide créé} \\ \text{(en fin d'irradiation)} \end{array} \quad N_1 = \frac{n \phi \sigma}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 \theta})$$

Toujours pendant la période d'irradiation, la désintégration -proportionnelle à λ_1 - d'une partie des n_1 atomes précédents, aboutit à la création d'un radionucléide "fils" qui disparaît à son tour avec une constante radioactive λ_2 .

Le processus est cette fois représenté par :

$$dn_2 = \lambda_1 n_1 d\theta - \lambda_2 n_2 d\theta$$

Lorsque cesse l'irradiation, le nombre total d'atomes "fils" est égal à :

Atomes du nucléide "fils"
(en fin d'irradiation)

$$N_2 = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_2} \left(1 - \frac{\lambda_2 e^{-\lambda_1 \theta} - \lambda_1 e^{-\lambda_2 \theta}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right)$$

Ensuite, les atomes N_1 et N_2 se désintègrent suivant le schéma :

$$dn_1 = -\lambda_1 n_1 dt \quad (n_1)_{t=0} = N_1$$

$$dn_2 = (\lambda_1 n_1 - \lambda_2 n_2) dt \quad (n_2)_{t=0} = N_2$$

Les lois, suivant lesquelles évoluent ces deux nombres d'atomes, après l'irradiation, s'écrivent :

$$n_1(t) = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_1} (1 - e^{-\lambda_1 \theta}) e^{-\lambda_1 t}$$

$$n_2(t) = \frac{n \sigma \phi}{\lambda_2} \frac{\lambda_2 (1 - e^{-\lambda_1 \theta}) e^{-\lambda_1 t} - \lambda_1 (1 - e^{-\lambda_2 \theta}) e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

Quant au nombre de désintégrations recueillies pendant la mesure, entre les instants $\tau - \Delta t$ et $\tau + \Delta t$, il s'exprime par la formule :

$$\Delta N = \int_{\tau - \Delta t}^{\tau + \Delta t} n(t) \cdot \lambda \cdot dt$$

d'où les résultats :

$$\Delta N_1 = n \sigma \phi \cdot R(\lambda_1) \quad \Delta N_2 = n \sigma \phi \frac{\lambda_2 R(\lambda_1) - \lambda_1 R(\lambda_2)}{\lambda_2 - \lambda_1}$$

$$\text{avec } R(\lambda) = \frac{(1 - e^{-\lambda \theta}) e^{-\lambda \tau} (e^{\lambda \Delta t} - e^{-\lambda \Delta t})}{\lambda}$$

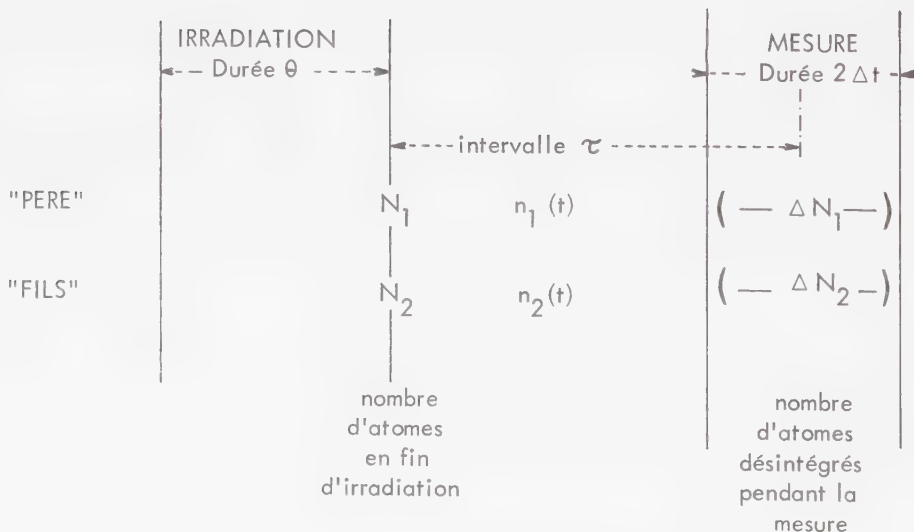


Fig. 2 : Schéma explicatif des principales notations employées dans la démonstration de la relation numérique.

Les résultats définitifs s'expriment sous forme du rapport $\frac{m}{Q}$, entre la masse de l'élément et celle du matériau.

Ces résultats s'expriment en pour cent, en ppm ou en ppb :

par la mesure du radionucléide "père"

$$\text{ppm}^* = \frac{1,922 \cdot 10^{-6} A}{\alpha \sigma} \times \frac{\Delta N_1}{R_1 S_1 Q} \times \frac{\lambda_1}{\phi (1 - e^{-\lambda_1 \theta}) e^{-\lambda_1 \tau} (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{\lambda_1 \Delta t})} \quad \left\{ \begin{array}{l} 10^{-10}\% \\ 10^{-6} \text{ ppm} \\ 10^{-3} \text{ ppb} \end{array} \right.$$

R_1 est le rendement de la détection, S_1 l'intensité de la transition, lors de la mesure de la radioactivité du père.

par la mesure du nucléide "fils"

$$\text{ppm} = \frac{1,922 \cdot 10^{-6} A}{\alpha \sigma} \cdot \frac{\Delta N_2}{R_2 S_2 Q} \cdot \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{\phi (\lambda_2 R(\lambda_1) - \lambda_1 R(\lambda_2))}$$

R_2 est le rendement de la détection, S_2 l'intensité de la transition, lors de la mesure de la radioactivité du fils,

Dans ces deux dernières formules, les unités utilisées sont :

matériau étudié	Q	mg	quantité
élément mesuré	A	g	masse atomique
isotope de l'élément	$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \\ \sigma \end{array} \right.$	%	abondance isotopique
		barn	section efficace
nucléide créé	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda \\ S \end{array} \right.$	(jour) ⁻¹	constante radioactive
			intensité de la transition E
détecteur	R		rendement de la détection E
mesure	$\left\{ \begin{array}{l} \Delta N \\ \Delta t \end{array} \right.$		nombre de désintégrations venues de la transition E
		jour	demi durée de la mesure
irradiation	$\left\{ \begin{array}{l} \phi \\ \theta \\ \tau \end{array} \right.$	$10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$	intensité du flux de neutrons
		jour	durée de l'irradiation
		jour	intervalle entre fin de l'irradiation et demi mesure

* N.B. 1,922 provient de $\frac{1}{6,02252 \times 3600 \times 24} = 1,921799$

Au vu des formules précédentes, il est possible d'estimer quantitativement tous les éléments stables contenus dans l'échantillon étudié, pour autant que ces éléments soient activables, à condition de :

- savoir mesurer le flux,
- connaître le rendement du détecteur,
- savoir déterminer le nombre de désintégrations de l'isotope créé par l'irradiation pour les transitions gamma présentes dans le spectrogramme,
- connaître les sections efficaces de capture neutronique,
- connaître les intensités de désintégration gamma pour chacune des transitions gamma d'un radionucléide donné.

Les autres paramètres nucléaires (masse atomique,abondance isotopique , période radioactive), sont supposés parfaitement connus.

Il en va de même pour les trois variables temps : durée de l'irradiation, temps séparant la fin de l'irradiation et le début de la mesure de radioactivité, durée de la mesure .

2 - IRRADIATION : DETERMINATION DE LA VALEUR DU FLUX

2.1 - Introduction

Le flux est la seule quantité physique inconnue de l'irradiation.

La méthode "monostandard" consiste à déterminer la valeur du flux en utilisant comme moniteur de flux (ou standard) un élément particulier appartenant ou non à l'échantillon étudié. Cette méthode est dite monostandard car, pour estimer quantitativement les éléments appartenant à l'échantillon analyse, elle ne requiert que la seule valeur du flux, les autres paramètres étant déterminés une fois pour toutes.

Le recours à un moniteur de flux multi-éléments est recommandable pour :

- accroître la précision de la valeur du flux,
- contrôler la thermalisation du flux.

Par opposition à la méthode "monostandard", l'ensemble des laboratoires connus pour utiliser la radioactivation neutronique, effectue des mesures systématiques, sous une forme purement relative (ALBERT 1963, LENIHAN et al 1965). Dans ces conditions, on irradie de façon identique l'échantillon à mesurer et une quantité connue de l'élément cherché, ou mieux, une quantité connue d'un échantillon témoin, pour lequel les teneurs en différents éléments sont déjà déterminées.

Si les mesures sont effectuées dans les mêmes conditions, on applique la règle :

$$\frac{\text{Poids de l'élément dans l'échantillon}}{\text{Poids de l'élément dans le témoin}} = \frac{\text{activité de l'élément}}{\text{activité dans le témoin}}$$

Cette démarche, plus facile à mettre en oeuvre, brille par autant d'avantages que d'inconvénients.

Les avantages sont :

- se ramener à une simple superposition de deux spectres et à la comparaison de leurs raies homologues, sans qu'il soit nécessaire de connaître le flux, la section efficace, l'intensité de désintégration, et le rendement de la détection.

Les inconvénients sont :

- supposer fondamentalement que l'échantillon référence ait une composition rigoureusement identique à l'échantillon mesuré.

Dans le cas contraire, la comparaison des spectres est délicate, car ils ne se présentent pas sous le même aspect topologique ;

- connaître à priori la composition quantitative de l'échantillon à analyser.

2.2 - Moniteur de flux

Actuellement, les standards multiéléments BCR_1 , W_1 , DTS_1 qui sont les étalons du GEOCHEMICAL SURVEY, ou d'autres standards, qui proviennent du NATIONAL BUREAU OF STANDARDS servent de moniteur de flux.

La composition de ces étalons, valeurs issues de la littérature (FLANAGAN 1969, FLEISCHER et al 1962) est donnée dans le tableau 1. Leur emploi se justifie par la nécessité de déterminer aussi précisément que possible la valeur du flux.

2.3 - Détermination du flux

2.3.1 - Introduction

Nous irradiions le moniteur de flux dans le même container que le matériau à analyser.

A l'aide de la relation numérique, on déduit la teneur de chacun des éléments activables, que renferme le moniteur de flux.

La comparaison avec les teneurs vraies, nous permet d'évaluer par une simple règle de trois, le flux réel de l'irradiation, flux avec lequel nous traiterons les échantillons irradiés en même temps que le moniteur.

Dans cette comparaison, nous tenons compte de l'erreur commise sur le résultat de la mesure de chacun des éléments, erreur que nous justifierons dans le quatrième chapitre.

Cette procédure suppose, au préalable, la connaissance des sections efficaces des éléments activables, la connaissance de l'intensité de désintégration gamma pour chacune des transitions gamma des radionucléides créés, et la connaissance du rendement de la détection.

Le choix d'un moniteur de flux multi-éléments diminue considérablement les erreurs introduites par une incertitude sur la valeur des grandeurs physiques précitées.

2.3.2 - Exemple de détermination du flux *

2.3.2.1 - Détermination du flux à l'aide d'un moniteur de flux BCR_1

Nous attribuons au flux la valeur théorique de 8×10^{12} n/cm²/s.

* Cet exemple provient d'une analyse d'un échantillon de 61,8 mg de basalte lunaire, rapporté par la sonde automatique "Luna 16", irradié dans un des canaux du réacteur EL3 pendant 1 heure.

Tableau 1

		W_1	BCR_1	DTS_1	NBS_{1571}
Al	28	7.95%	7.23%	2.91%	
As	76	2.4	30	30	14
Au	198	0.005	0.74 ppb	0.85 ppb	
Ba	131	180	681	6.3	
Br	82	/	0.18	0.2	[10]
Ca	47	7.84%	4.97%	0.11%	2.09%
Ca	49	7.84%	4.97%	0.11%	2.09%
Cd	115M	0.30	0.067	5 ppb	0.11
Ce	141	23.4	53.6	0.1	
Cl	38	/	84	18	
Co	60	45	36.5	132	[0.2]
Cr	51	120	14	0.42%	[2.3]
Cs	134	23	1.2	0.05	
Cu	64	110	22.4	7.9	
Eu	152 }	1.112	1.96	0.002	
Eu	152M }				
Fe	58	7.81%	9.50%	6.13%	300
Gd	153	4.03	8.02	/	
Ga	72	16	21.6	12.5	
Hg	175 }	2.50	5.10	0.03	
Hg	181 }				
Hg	197 }	0.110	0.006	0.006	0.155
Hg	203 }				
Ir	194	/	0.7 ppb	0.4 ppb	
K	42	0.52%	1.39%	166	1.47%
La	140	11	26.1	0.5	
Lu	177	0.31	0.53	/	
Mn	56	/	1350	963	
Mo	99	0.5	3.9	6.6	
Na	24	1.60%	2.46%	297	82
Nd	147	12.2	28.8	/	
Os	191	/	0.01 ppb	1.30 ppb	
Rb	86	22	72.8	2.8	12
Ru	103	/	/	/	
Sb	122 }	1.1	0.59	0.48	
Sb	124 }				
Sc	46	34	32.5	3.8	
Se	75	0.11	0.103	0.004	0.08
Sm	153	3.32	6.80	0.1	
Sn	117M	3	1.4	2.6	
Ta	182	0.67	0.88	0.1	
Tb	160	0.57	1.15	/	
Ti	51	0.13	0.36	0.05	
Pa	233	2.2	6.2	9.2 ppb	
Tm	170	0.3	600 ppb	/	
Np	239	0.5	1.73	3.7 ppb	0.029
V	52	240	384	18.9	
W	187	0.8	0.7	0.2	
Yb	169 }	2.08	3.5	1.8	
Yb	175 }				
Zn	65	82	120	61	25
Zr	95	100	185	/	

Moniteurs de flux

Le Tableau 2 résume les résultats de la teneur de chacun des éléments contenus dans le standard BCR₁ de 99,5 mg*, dix jours après l'irradiation, en supposant que le flux d'irradiation est de $8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$

Tableau 2

Eléments	Energie des raies	Intensité de désintégration (10^{-4})	Résultat de la mesure	Valeur littérature adoptée ppm	rapport $\frac{\text{résultat mesure}}{\text{valeur littérature}}$
Ba 131	216,100	1 630	644 + 57	681	0,86 - 1,03
Sc 47	159,376	6 759	6,68 ± 0,33%	4,97%	1,28 - 1,41
Ce 141	145,403	4 699	69,3 ± 3,0	53,6	1,23 - 1,35
Co 60	1 332,632	10 000	46,3 ± 3,0	36,5	1,18 - 1,35
	1 173,468	9 899	46,2 ± 3,0		1,18 - 1,35
Cr 51	319,952	10 000	13,8 ± 1,5	14	0,88 - 1,09
Eu 152	344,305	3 050	2,5 ± 0,15	1,96	1,20 - 1,35
Fe 59	1 099,585	5 599	12,7 ± 0,5%		1,28 - 1,39
	1 291,854	4 360	13,3 ± 0,7%	9,5%	1,32 - 1,47
	192,261	292	13,0 ± 0,5%		1,32 - 1,42
	142,653	94	13,0 ± 0,6%		1,30 - 1,42
	334,916	23	12,4 ± 1,5%		1,15 - 1,46
Hf 181	481,968	6 400	6,1 ± 0,5	5,1	1,10 - 1,29
La 140	1 596,395	10 000	44,9 ± 3,6		1,58 - 1,85
	486,951	4 239	41,8 ± 2,1	26,1	1,52 - 1,68
	328,714	1 865	40,3 ± 2,0		1,47 - 1,62
Lu 177	113,014	739	0,637 ± 0,025	0,530	1,15 - 1,25
	208,387	489	0,647 ± 0,032		1,16 - 1,28
Na 24	1 368,684	10 000	2,98 ± 0,24%	2,46%	1,11 - 1,31
	2 754,173	10 000	3,11 ± 0,37%		1,11 - 1,41
Nd 147	91,100	2 100	26,4 ± 1,3	28,8	0,87 - 0,96
Sc 46	1 120,807	10 000	41,9 ± 1,2	32,5	1,25 - 1,32
	889,336	9 500	40,0 ± 1,2		1,20 - 1,28
Pa 233	311,942	3 400	6,8 ± 0,4	6,2	1,03 - 1,16
	94,634	606	6,4 ± 0,4		0,97 - 1,10
Yb 169	197,733	3 500	3,8 ± 0,2	3,5	1,03 - 1,14
	177,311	1 940	3,7 ± 0,3		0,97 - 1,14
Yb 175	396,211	900	4,2 ± 0,3	3,5	1,11 - 1,29
	282,548	380	4,4 ± 0,3		1,17 - 1,34

Résultats des mesures de la teneur de chacun des éléments contenus dans l'échantillon BCR₁, irradié pendant 1 heure et mesuré 10 jours après l'irradiation.
Flux choisi $8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$.

* L'homogénéité du standard BCR₁ requiert la condition d'une prise d'échantillon d'environ 100 mg. (Flanagan 1969).

De l'examen du tableau 2, il appert qu'il est impossible de choisir un élément quelconque du moniteur BCR₁ pour déterminer la valeur du rapport flux réel/flux théorique. Celle-ci oscille entre 0,86 et 1,85, suivant que l'on décide de déterminer le flux avec le baryum (raie à 216 KeV) ou avec le lanthane (raie à 1 596 KeV).

Le moniteur multiéléments revêt alors un intérêt évident, car il conduit à autant de déterminations de la valeur du flux, qu'il possède d'éléments activables, partant, il permet de réduire l'erreur commise sur la détermination du flux.

Cependant, nous ne prendrons pas en compte tous les éléments.

Des essais préliminaires, effectués avec vingt échantillons différents du même standard BCR₁, irradiés et mesurés dans des conditions différentes, fournissent la dispersion observée sur chacun des éléments envisagés (Fig. 3).*

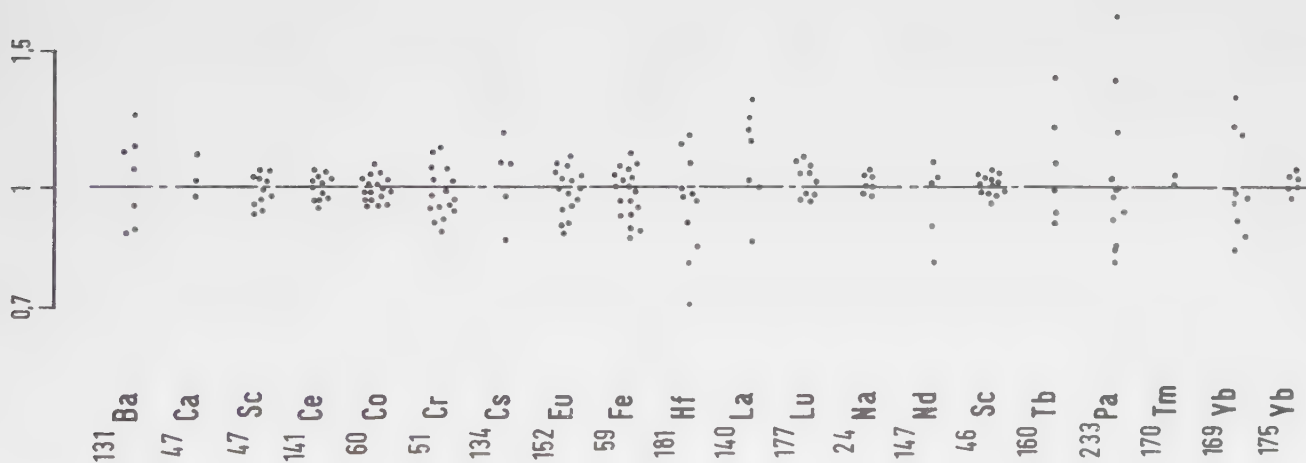


Fig. 3 : Dispersion observée lors de la mesure de 20 échantillons distincts du standard BCR₁.

Le graphique (Fig. 3) nous engage pour déterminer la valeur du flux à retenir les éléments scandium 47, cerium 141, cobalt 60, europium 152, lutétium 177 M, sodium 24, scandium 46, ytterbium 175, qui présentent tous une dispersion inférieure à 10%.

Les éléments choisis définissent un ensemble de classes de valeurs du rapport flux réel/flux théorique.

La valeur du rapport flux réel/flux théorique est la valeur pondérée de cet ensemble (Tableau 3) (LINNIK 1963).

* Les causes de cette dispersion seront discutées dans la seconde partie de ce travail.

Tableau 3

	x_i valeur du rapport	P_i effectif	$x_i P_i$	$(x_i - \tilde{x})^2$ $\times 10^{-4}$	$P_i (x_i - \tilde{x})^2$ $\times 10^{-4}$
1	1,13	3	3,39	169	507
2	1,155	4	4,62	110,25	441
3	1,165	5	5,20	90,25	451,25
4	1,175	6	7,05	72,25	433,50
5	1,190	8	9,52	49,00	392,00
6	1,21	9	10,89	25,00	225,00
7	1,225	10	12,25	12,25	122,5
8	1,240	11	13,64	4	44
9	1,255	12	15,06	0,25	3
10	1,27	13	16,51	1	13
11	1,285	12	15,42	6,25	75
12	1,295	11	14,245	12,25	134,75
13	1,305	10	13,05	20,25	202,50
14	1,315	9	11,835	30,25	272,25
15	1,33	8	10,64	49	392
16	1,345	7	9,415	72,25	505,75
17	1,37	3	4,11	121	363
18	1,40	2	2,80	196	392
Total		143	179,645		$4\,969,50 \times 10^{-4}$

Etude statistique de la valeur du rapport
flux réel/flux théorique.

Le rapport flux réel/flux théorique est égal à $\tilde{x} = \frac{179,645}{143} = 1,256 \neq 1,26$.

L'écart type est : $5,9 \times 10^{-2}$

L'épreuve de Student donne, pour limites de confiance de la moyenne $\tilde{x}$, au seuil de 0,05

$$L = \tilde{x} \pm t \times \frac{\bar{\sigma}}{\sqrt{N-1}} \quad \text{degrés de liberté } N-1 = 17, \quad t = 2,110$$

$$\text{soit } L = 1,26 \pm 0,03$$

Dans notre expérience, le flux réel est donc de $10,08.10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$. Il est déterminé à 2,5%.

2.3.2.2 - Influence du choix du standard multiéléments sur la valeur du flux

Pour vérifier l'influence possible du choix du standard multiéléments sur la valeur du rapport flux réel/flux théorique, nous avons au cours de l'expérience précédente, irradié en même temps 100 mg du standard multiéléments W_1 .

Nous avons testé au préalable la dispersion sur chacun des éléments de ce standard par l'analyse de 20 échantillons, irradiés et mesurés dans des conditions expérimentales différentes (Fig. 4).

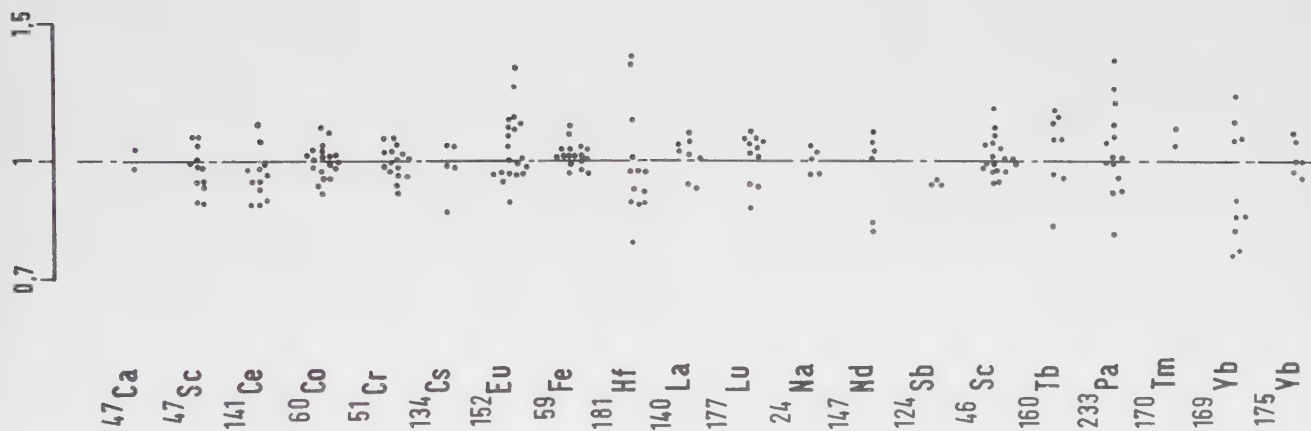


Fig. 4 : Dispersion observée lors de la mesure de 20 échantillons distincts du standard W_1 .

La Figure 4 nous engage à retenir parmi les éléments déjà mentionnés dans le cas de BCR_1 , le scandium 47, le cérium 141, le cobalt 60, le sodium 24, le scandium 46 et l'Ytterbium 175.

Le tableau 4 mentionne les résultats de la mesure sur le standard W_1 avec un flux théorique de $8.10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$.

Tableau 4

	Energies	Schéma 10^{-4}	Résultats	Erreurs absolues	Valeur littérature	Valeur résultats/littérature
SC 47	159,376	6 760	10,30	0,40	7,84	1,26 - 1,35
CE 141	145,403	4 700	29,20	1,7	23,4	1,18 - 1,32
CO 60	1 332,632	10 000	59,3	4,1	45	1,23 - 1,41
	1 173,468	9 900	55,1	3,8		1,14 - 1,32
NA 24	1 368,684	10 000	20,4	1,4	1,6%	1,19 - 1,36
	2 754,173	10 000	19,5	2,1		1,09 - 1,35
SC 46	1 120,807	10 000	46,0	1,8	34	1,32 - 1,42
	889,336	9 500	44,0	1,3		1,27 - 1,35
YB 175	396,211	900	2,35	0,19		1,12 - 1,31
	113,663	579	2,67	0,12	2,08	1,22 - 1,34
	282,548	379	2,50	0,21		1,10 - 1,30
Résultats des mesures de la teneur de chacun des éléments contenus dans l'échantillon W_1 irradié pendant 1 heure et mesuré 10 jours parès l'irradiation. Flux choisi $8 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$						

Un traitement identique au précédent (Cf. 2.3.2.1), aboutit à choisir un rapport flux réel/flux théorique égal à 1,26.

Les limites de confiance au seuil de 0,05 sont $L = 1,26 \pm 0,06$.

Le flux est donc rigoureusement identique au précédent. La dispersion observée, plus grande, n'est pas sans relation avec le fait que le standard multi-éléments W_1 semble un peu moins précis que le standard BCR_1 .

2.4 - Conclusion

La détermination du flux au moyen d'un standard multi-éléments bien connu du type BCR_1 est possible à mieux que 2,5% au seuil de 0,05.

Observons que la répétition des mesures dans le temps affine encore la connaissance du flux, car c'est au cours du temps que les interférences entre les divers pics disparaissent.

La définition du flux dans la méthode monostandard provient directement de la relation numérique. Elle nécessite, outre de posséder un standard bien connu, de :

- savoir déterminer le nombre de désintégrations ΔN de l'isotope créé par l'irradiation pour une transition gamma au moins,
- connaître le rendement du détecteur,
- connaître les sections efficaces de capture neutronique,

- connaître les intensités de désintégration pour chacune des transitions gamma d'un radionucléide donné.

Ces "exigences" de la méthode monostandard seront étudiées dans le chapitre 3 consacré à l'étude de l'information contenue dans le spectrogramme sous son aspect quantitatif.

Une première difficulté possible dans la détermination du flux réside dans l'anisotropie éventuelle de ce dernier. Plusieurs contrôles effectués en disposant dans la capsule d'irradiation des moniteurs de flux de part et d'autre de l'échantillon à analyser n'ont pas attesté cette éventualité.

Une seconde difficulté peut provenir de l'absorption d'une partie du flux par les éléments à forte section efficace (ZWEIFEL 1960). La granulométrie du standard et la quantité faible de standard sont deux atouts pour atténuer ce risque.

Soulignons enfin, que la connaissance de la teneur de un ou plusieurs éléments activables contenus dans l'échantillon, analysé par d'autres méthodes d'analyses, dispense de tout standard pour déterminer le flux.

3 - MESURE

Le résultat de la mesure se présente sous la forme d'un spectrogramme "jonction" qui possède bien l'allure d'un spectre de raies reliées entre elles par une courbe régulière, dite "fond continu". (Voir Fig. 5).

Précisons l'origine des raies et du fond continu. (CHEVILLON 1967).

Un détecteur Ge (Li) détecte les rayonnements électromagnétiques par la mesure de la quantité d'énergie que les électrons, libres lors des interactions des photons avec la matière, lui cèdent.

Les interactions ont lieu suivant trois processus particuliers :

- effet photoélectrique,
- effet Compton,
- effet de matérialisation.

L'énergie moyenne perdue par paires d'ions créés étant une constante caractéristique du milieu au sein duquel pénètrent les photons (trois eV pour le germanium), l'ionisation recueillie, (donc la hauteur de l'impulsion électrique enregistrée) sera proportionnelle à l'énergie que possède cet électron, si ce dernier cède toute son énergie au détecteur. (*)

Des photons d'énergie E_γ se manifestent par :

- une raie correspondant à l'énergie E_γ , (**)
- un spectre continu correspondant aux énergies des électrons Compton, et s'arrêtent à l'énergie $E_{\max} = E_\gamma - \frac{E_\gamma}{1 + \frac{2E_\gamma}{m_0 c^2}}$
- une raie correspondant à l'énergie des électrons de matérialisation $E_m = E_\gamma - 2m_0 c^2$

A côté de ces effets principaux, il existe des effets secondaires qui proviennent :

- soit du photon résultant de l'effet Compton,
- soit de l'absorption des photons d'annihilation,
- soit d'électrons qui s'échappent du détecteur.

Le photon résultant de l'effet Compton peut donner à son tour un nouvel effet Compton, ou un effet photoélectrique.

S'il y a un nouvel effet Compton, on augmente le nombre apparent de Compton de grande énergie et on crée des événements entre le front Compton et le pic photoélectrique.

Si le photon subit un effet photoélectrique secondaire, l'énergie emportée par l'électron sera le complément à E_γ de l'énergie emportée par l'électron Compton.

L'ionisation créée dans le détecteur est identique à celle créée par un seul électron d'énergie.

Le pic photoélectrique s'accroît au détriment du spectre Compton, ceci explique son nom de pic "d'absorption totale".

Les photons de 511 KeV subissent soit un effet Compton, soit un effet photoélectrique.

Si les deux photons subissent un effet photoélectrique, l'ionisation totale correspond à l'énergie E_γ . Le pic d'absorption totale augmente au détriment du pic de double échappement.

Si les deux photons subissent une interaction Compton, le spectre continu des Compton primaires et secondaires grossit au détriment du pic de double échappement.

Si un photon subit l'effet photoélectrique et l'autre aucun effet, l'ionisation dans le détecteur correspond à l'énergie $E_\gamma - m_0 c^2$

On observe alors un pic dit de simple échappement.

Les électrons quittent parfois le détecteur, sans avoir cédé toute leur énergie.

Il en résulte un défaut d'ionisation qui grossit le spectre formé par les Compton primaires et secondaires.

Les pics, dans le cas idéal, devraient être représentés par des raies.

Toutefois, le nombre de paires d'électron-trou créé fluctue autour d'une valeur moyenne, suivant une loi de Gauss de variance $F \bar{n}$.

Un pic possède donc une résolution (dite nucléaire), qui s'exprime, dans le cas où on assimile le pic à une Gaussienne par

$$R_{\text{nucléaire}} = 2 \sqrt{2 \text{ Log} 2} \sqrt{F \gamma E_\gamma}$$

F est un facteur dit de Fano. Sa valeur actuelle est de $0,063 \pm 0,02$ pour le Germanium (PEHL et al 1970). Nous verrons qu'il faut ajouter à la résolution nucléaire d'autres composants, qui ont pour effet de modifier la géométrie du pic.

(*) Le nombre de paires d'électron-trou créé est égal à $\bar{n} = \frac{E_\gamma}{\gamma}$
 E_γ = énergie du photon incident,
 γ = énergie moyenne nécessaire pour créer une paire d'électron-trou.

(**) En réalité, l'électron n'emporte, dans le cas du Ge, que $E_\gamma - E_k$ (E_k : énergie de liaison de l'électron de la couche $k = 11$ KeV, pour le Ge) et laisse l'atome dans un état excité. Ce dernier se désexcite en 10^{-16} s. environ avec émission de raies X, inférieures à 11 KeV. Les raies X provoquent un effet photoélectrique secondaire avec les électrons des couches L, puis M du Ge. Le parcours de ces raies X est faible, car le coefficient d'absorption du Ge est grand. Le temps qui sépare donc les deux effets photoélectrique est de l'ordre de 10^{-12} , temps négligeable devant le temps de collection des charges par le détecteur (10^{-9} s.). Tout se passe comme si, pour un même photon incident, on avait une émission simultanée d'électrons ayant respectivement les énergies $E_\gamma - E_k$, $E_k - E_L$, $E_L - E_M$ et créant une ionisation proportionnelle à l'énergie E_γ .

Le "fond continu" sera considéré comme tout ce qui, dans le spectre, n'est pas pic d'absorption totale ou pic d'échappement. La notion de "continu", d'un bout à l'autre du spectre, s'obtient par des interpolations convenables sous chaque pic.

Ce spectrogramme fournit des renseignements qualitatifs, identification des radioéléments par l'énergie de leur rayonnement, et quantitatifs, mesures du nombre de désintégration associée à une transition radioactive d'un nucléide donné et par unité de temps.

CHAPITRE II

ETUDE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LE SPECTROGRAMME SOUS SON ASPECT QUALITATIF

1 - DETECTION DES PICS

Les solutions de la lecture initiale du spectre (détection des pics) se classent en deux catégories :

- celles qui, tirant profit de l'échantillonnage offert par le spectrogramme, étudient la distribution ainsi créée, et procèdent à l'examen des zones pics,
- celles qui, cherchent à identifier immédiatement les pics en les comparant à un modèle déterminé.

Le second type de solutions dérive de la solution proposée par MARISCOTTI (1967). Ce dernier considère que les pics représentent des Gaussiennes reposant sur un fond à variation linéaire, dont on peut découvrir les pics, par l'examen des dérivées secondes. Cette méthode contribue à obscurcir les plus petits pics, car la formulation des dérivées secondes ne peut s'effectuer, le résultat étant délivré sous une forme échantillonnée, que par une approximation polynomiale qui, faisant participer plusieurs canaux, introduit un net effet de lissage. (HOCLET 1971).

ROBINSON, (ROBINSON 1970), remplace chaque pic par l'association de deux Gaussiennes et d'une fonction arctangente, en même temps qu'il représente le fond par un polynôme du troisième degré. La véritable difficulté réside dans le fait que toutes les caractéristiques d'un pic, en particulier le nombre de canaux pouvant servir à sa définition ainsi qu'à sa forme, dépendent essentiellement du fond continu sur lequel il repose.

Au sein de la première catégorie, DUMAZET(1969) procède à une soustraction préalable du fond sur une approximation qui ne saurait être généralisée, puisqu'elle ne tient pas suffisamment compte des détails de personnalités de chaque spectre.

INOUE(1971) assimile la recherche des pics à la séparation d'un signal mélangé à un bruit. Il effectue une transformation de Fourier du spectrogramme. La transformée des pics est constituée principalement de basses fréquences, tandis que celle du fond continu comporte de nombreuses hautes fréquences. Il ne reste alors qu'à définir une fonction filtre, dont le choix demeure délicat.

La méthode utilisée au laboratoire (PHILIPPOT 1970), élimine le bruit avant de reconnaître les signaux et repose sur la remarque que le fond continu présente, en fonction de l'énergie, une variation beaucoup plus lente que les zones pics.

Pour matérialiser cette différence, on utilise une bande d'énergie étroitement liée à la résolution et telle que :

- si elle appartient au fond continu, le phénomène est considéré comme stationnaire,
- si elle appartient à un pic, le phénomène ne puisse plus être considéré comme stationnaire.

Le résultat étant fourni sous forme de contenus discrets au sein de canaux successifs, les contenus des canaux dans une zone stationnaire, doivent apparaître comme autant de mesures successives d'un même phénomène.

Le phénomène observé obéit à la loi de distribution de Poisson, car le nombre d'impulsions mesuré du bruit de fond est faible.

Il y a plus de difficultés à évaluer le contenu moyen $\bar{m} = \frac{1}{n} \sum (m_i)$ des différents canaux situés dans la bande d'énergie élémentaire et d'estimer leur écart type égal à $\sqrt{\bar{m}}$.

Si la bande d'énergie élémentaire se trouve en bordure d'un pic, la stationnarité n'existe plus pour le ou les canaux situés à l'extrémité de cette bande. Ce phénomène se traduit par un écart important entre le contenu de ces canaux et le contenu moyen.

Le test de Lexis, doublé de l'étude de cas pratiques associés à des conditions réelles de mesures, établit que les zones stationnaires vérifient la condition :

$$n \sum_i (m_i - \bar{m})^2 \leq 2(n-1) \sum_i (m_i)$$

Une autre façon d'introduire la condition de stationnarité est de se servir de la définition du seuil de détection N_D . Ce seuil est tel que la probabilité d'obtenir un nombre d'impulsions supérieures ou égal à N_D à partir du bruit de fond seul, est égale à une valeur α , choisie arbitrairement, ou prend la valeur la plus proche et immédiatement inférieure à α (FEDOROFF 1971).

Au seuil de confiance de 95% la valeur de N_D^i est $N_D^i = 1,645 (m_i + \sigma_i^2)^{1/2}$.

Les zones stationnaires se traduisent alors par l'existence de contenus m_i , toujours inférieurs à N_D^i soit, puisque la distribution est de Poisson par la relation :

$$n \sum_i (m_i - \bar{m})^2 \leq 3,290 (n-1) \sum_i (m_i)$$

2 - LECTURE EN ENERGIE

Soulignons dès maintenant, que seule nous importe pour identifier les radioémetteurs gamma, la connaissance des positions relatives en énergie de toutes les transitions possibles des radioémetteurs gamma contenus dans l'échantillon analysé.

On part donc d'une bibliothèque mentionnant les valeurs relatives des énergies principales des nucléides les plus fréquemment rencontrés après irradiation, celles-ci constituent le spectre de raies étalons. Il s'agit alors, de faire coïncider les raies du spectre issues de la mesure avec certaines raies du spectre étalon. Cette coïncidence n'est réalisable que d'une seule manière. Sa qualité est contrôlée par l'examen systématique des écarts en énergie qui subsistent entre les couples de raies associées. En pratique, ces écarts sont en moyenne de 0,1 KeV lorsque le spectrogramme est défini KeV par KeV.

La transformation des valeurs relatives, en valeurs absolues, par l'intermédiaire d'étalons définit une bibliothèque énergie, dont les valeurs ont un sens physique et peuvent être ainsi comparées à celles publiées dans la littérature.

La substitution des énergies aux canaux, en vue de la reconnaissance des radionucléides émetteurs gamma, contenus dans l'échantillon analysé doit être examinée en détail, car elle conditionne fondamentalement le résultat.

Nous étudierons successivement :

- la validité des processus pour remonter, grâce à la courbe d'étalonnage, des valeurs canaux aux valeurs énergie
- l'obtention d'une bibliothèque énergie.

2.1 - Précision des abscisses des pics photoélectriques

La précision de la position attribuée au sommet de chaque pic : est évaluée à environ 1/200 de la largeur du pic (R.G HELMER 1971)

Cette précision dépend de la résolution de la raie.

La résolution totale à l'énergie E s'exprime par :

$$R_{T,E}^2 = \sum_{I=1}^{I=N} R_{I,E}^2$$

Parmi les composantes de la résolution totale, nous distinguerons celles qui sont liées à l'énergie et celles qui ne le sont pas.

Dans la première catégorie on rencontre :

- la résolution nucléaire liée aux fluctuations du nombre de charges engendrées autour de la valeur moyenne $\bar{n}$ du nombre de paires électron-trou créé dans le germanium, fluctuations qui suivent une loi de Gauss

$$R_{N,E} = 2 \sqrt{2 \text{ Log } 2} \cdot \sqrt{F \cdot \gamma \cdot E}$$
$$\gamma = 3 \text{ eV pour le Germanium} \quad \pi = \frac{E}{\gamma}$$

F facteur dit de Fano, qui vaut $0,063 \pm 0,002$ (PEHL 1970).

- les fluctuations d'amplitude des impulsions, qui sont fonction du temps de collection des charges ont aussi leur variance proportionnelle à l'énergie (GILLESPE 1953)

- les autres composantes de la résolution totale ne dépendent pas de l'énergie de la particule incidente.

Ainsi, le bruit du préamplificateur conduit à la résolution $R_{\text{Bruit},E}^2$ de la chaîne de spectrométrie (HOCLET 1971).

D'autres phénomènes, comme l'empilement des impulsions au niveau du préamplificateur qui dépend du taux de comptage et de la distribution des amplitudes des impulsions (GOULDING 1966), comme les dérives et la fluctuation du niveau zéro du préamplificateur, entraînent un élargissement gaussien de la raie. (GILLESPE 1953).

Enfin, d'autres déformations (BLANKENSHIP 1964, FAIRSTEN 1965, SAMUELI et al 1968) non gaussiennes de la raie, comme la capture des porteurs de charge et l'empilement sur la partie négative d'une impulsion, qui accentuent la déformation vers la zone de départ de la raie ou comme l'empilement sur la partie positive d'une impulsion qui accentue la déformation vers la zone d'arrivée de la raie, rendent plus difficile la formulation mathématique du pic et la recherche de son sommet.

La précision de lecture annoncée pour la position attribuée au sommet de chaque pic, meilleure que 0,03 canal, est illusoire, compte tenu des déformations précédentes.

La pratique montre que l'on détermine l'abscisse d'un pic à une précision supérieure au 1/10 de canal dans les cas les plus variés de topologie de spectre : pic défini par trois canaux, pic sur front Compton. ...

2.2 - Correction de non linéarité

L'amplitude de l'impulsion analogique de tension que l'on recueille au sortir du détecteur et du préamplificateur est exactement proportionnelle à l'énergie du photon incident.

Il n'en va pas de même pour la conversion analogique.

2.2.1 - Introduction

Les méthodes utilisées pour établir la relation entre la position canal et l'énergie se classent en deux catégories :

- celles qui mesurent les déviations de linéarité et corrigent la position des pics observés par l'intermédiaire de sources radioactives parfaitement connues ;
- celles qui représentent la courbe d'étalonnage du spectromètre par un polynôme du type $E = P(a_k, x_k)$ et que nous qualifierons de méthodes numériques.

Dans le premier type de méthode (HELMER et al 1971) on améliore la précision, en traçant la courbe de correction par rapport à la représentation linéaire, en utilisant plus de 2 raies étalons :

$$\delta(X_i) = E_i - (a_0 + a_1 X_i)$$

X_i abscisse du sommet du pic

E_i énergie du pic

a_0, a_1 pente et ordonnée à l'origine de la relation linéaire choisie

$\delta(X_i)$ amplitude de la correction

Cette méthode est facile à mettre en oeuvre. Elle est cependant longue à exploiter et ne se justifie que si l'on recherche les valeurs des énergies avec une grande précision.

Le choix des valeurs des énergies étalons demeure délicat.

Il influence de façon fondamentale le taux de correction, d'autant plus que les valeurs des énergies étalons ne sont pas toujours compatibles entre elles au degré de précision requis.

Sans développer ce point capital, qui ferait en soi l'objet d'une thèse, nous indiquerons quelques résultats démontrant la proposition précédente (Tableau 5).

Ces résultats sont extraits d'une recherche actuelle sur la détermination d'une bibliothèque d'énergies compatibles entre elles à mieux que 0,1 KeV, vues à travers plusieurs centaines d'échantillons différents, irradiés et mesurés dans des conditions différentes, avec pour contrainte de satisfaire au mieux les valeurs proposées comme étalons par (LEDERER et al 1967) et les différentes "équations au niveau".

Tableau 5

N° raies	Valeurs proposées comme étalons (Lederer)	Valeurs mesurées
CR 51	320,08 ± 0,05	319,91
SC 46	889,18 ± 0,10	889,14
SC 46	1 120,41 ± 0,10	1 120,50
CO 60	1 173,23 ± 0,04	1 173,22
TA 182	1 189,03 ± 0,20	1 189,16
TA 182	1 221,42 ± 0,10	1 221,46
CO 60	1 332,48 ± 0,05	1 332,43
NA 24	1 368,53 ± 0,04	1 368,68
NA 24	2 753,92 ± 0,12	2 753,86

Comparaison entre les valeurs proposées comme étalons par Lederer et les valeurs mesurées.

- Les méthodes numériques présentent l'avantage de remédier au manque d'étalons en énergie.

Le problème lié à la représentation de la courbe d'étalonnage du spectromètre par un polynôme

$E_i = P(a_i, X_k^i)$ est double :

- déterminer le degré N du polynôme,
- déterminer les $N + 1$ coefficients a_i .

L'étalonnage à l'aide de radioéléments dont l'énergie est connue avec grande précision conduit, par des relations du type $E_i = \sum_{k=0}^N a_k X_k^i$ à un ensemble de $N+1$ mesures qui déterminent tous les coefficients a_i (BLACK 1967) (GEHRKE et al 1971).

Comme chaque mesure d'abscisse est entachée d'une erreur aléatoire irréductible due à la statistique du spectre d'impulsion et aux dérives incontrôlables du spectromètre, et comme les valeurs des énergies étalons ne sont connues qu'avec une certaine précision, il est illusoire de vouloir faire passer le polynôme d'étalonnage exactement par tous les points.

L'erreur commise sur la valeur des énergies étalons (Δe_i) et les erreurs commises sur les abscisses des mesures (Δx_i) sont distribuées suivant une loi normale centrée

$$P(\Delta e_i) = \frac{1}{\sigma_{E_i} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta e_i^2}{2\sigma_{E_i}^2}}$$

$$P(\Delta x_i) = \frac{1}{\sigma_{X_i} \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta x_i^2}{2\sigma_{X_i}^2}}$$

Aussi le procédé de calcul employé doit donner la meilleure estimation possible des coefficients a_i du polynôme. On procède à un ajustement de ces derniers par la méthode des moindres carrés (FABINI (1971)).

On choisit en général, pour accroître la précision de l'étalonnage, des énergies liées entre elles par des relations obtenues, en considérant soit les raies d'échappement, soit les raies cascades.

On différentie alors :

- l'étalonnage à l'aide de relations obtenues en considérant des raies d'échappement des gammas (GUNNINK et al 1968) d'énergie supérieure à 1,022 MeV,

Les relations sont du type $E_{j1} = \sum_{i=1}^n a_i X_{j1}^i$ raie absorption totale

$E_{j2} = \sum_{i=1}^n a_i X_{j2}^i$ raie de simple échappement

$E_{j3} = \sum_{i=1}^n a_i X_{j3}^i$ raie de double échappement

Les différences $E_o = m_o c^2 = E_{j1} - E_{j2}$ sont connues avec une précision supérieure à 10^{-7}

$E_o = m_o c^2 = E_{j2} - E_{j3}$ d'où les relations $E_o = \sum_{i=1}^n a_i (X_{j1}^i - X_{j2}^i)$

$2 E_o = \sum_{i=1}^n a_i (X_{j1}^i - X_{j3}^i)$

Ce système ne permet pas d'obtenir le coefficient a_o .

Dans le but d'obtenir ce coefficient, on utilise la raie γ d'abscisse X_o , correspondant à l'annihilation des β^+ .

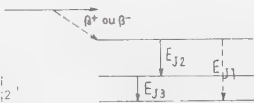
$E_o = \sum_{i=1}^n a_i X_o^i$

- étalonnage à l'aide de relations obtenues à partir de cascade raies gamma (MARION 1968).

Les relations sont du type :

$E_{j1} = E_{j2} + E_{j3}$

$0 = a_o + \sum_{i=1}^n a_i (X_{j2}^i + X_{j3}^i - X_{j1}^i)$



Dans ce cas, une erreur dans le schéma de désintégration conduit à des résultats aberrants.

On ajuste aussi les coefficients a_i par la méthode du maximum de vraisemblance. Cette méthode permet, si les hypothèses faites pour l'introduire sont justifiées (entre autres : pic gaussien) de construire des intervalles de confiance plus petits (BASS 1967).

Quant à la détermination du degré du polynôme, elle s'effectue par approximation successive.

Les données sont d'abord un polynôme d'ordre 1, puis un polynôme d'ordre 2, jusqu'à ce que l'expression obtenue soit compatible avec les fluctuations statistiques des mesures.

2.2.2 - Méthode utilisée

2.2.2.1 - Principe

Les expériences préliminaires ont montré que la courbe d'étalonnage était correctement représentée par un polynôme du second degré, pour chaque type de codeur utilisé actuellement dans notre laboratoire.

La représentation parabolique est du reste compatible avec les caractéristiques connues des codeurs.

Les trois paramètres A, B, C de la parabole $AX + B + CX^2$ sont calculés en choisissant dans le spectre trois énergies physiques E_1, E_2, E_3 "parfaitement" connues et en appréciant avec précision la position X_1, X_2, X_3 , qu'occupent les raies correspondantes du spectre.

Dans un premier temps, l'opérateur propose trois valeurs : X_1', X_2', X_3' visualisées sur le spectre.

Dans un second temps, le calculateur précise lui-même en partant des valeurs proposées, les positions X_1, X_2, X_3 des axes de symétrie de chacune des raies.

Les valeurs $E_1, X_1, E_2, X_2, E_3, X_3$ utilisées pour l'étalonnage sont choisies comme suit :

- pic de résolution normale, c'est-à-dire sans interférence entre plusieurs radionucléides,
- pic situé dans des zones de spectre "propre", c'est-à-dire non situé sur un front compton,
- intervalles d'espace entre X_1, X_2, X_3 aussi régulièrement répartis que possible.

On réintère l'opération chaque fois que possible, pour chaque tranche de 1 000 canaux.

L'étalonnage ainsi réalisé repose sur la lecture du spectre lui-même. Il n'utilise aucun marqueur, mais suppose que de par l'échantillonnage, le spectre n'offre qu'une solution de lecture.

Cet auto-étalonnage n'est possible que si l'on traite le spectre en totalité et que si toutes les énergies utilisées sont compatibles entre-elles.

2.2.2.2 - Exemple de calage

Nous présentons l'exemple d'un "calage" du spectre .

Il s'agit d'un spectre représentant un échantillon de sol lunaire de 61,8 mg irradié pendant une heure sous un flux de neutrons de 10.10^{12} n/cm²/s. dans un des canaux d'irradiation du réacteur EL 3 à Saclay.
La spectrométrie gamma fine a été réalisée au moyen d'un détecteur Ge (Li), dont la résolution demeure comprise entre 0,9 et 2 KeV dans la gamme d'énergie envisagée (0 à 2 Mev), associé à un sélecteur multicanal S A 44 de Intertechnique (D.Y. JEROME, J.C. PHILIPPOT, E. BRICHET CR Acad SC Paris T 273 P 1657, 1959 - 8 Novembre 1971).

Disposant de 4 000 canaux pour une gamme d'énergie de 2 Mev, nous avons travaillé à raison de 0,5 KeV par canal.

Les coefficients A, B, C de la parabole $AX + B + CX^2$ sont exprimés tableau 6.

Tableau 6

E_1	X_1	E_2	X_2	E_3	X_3	A	B	C
103,28	206,76	319,90	642,42	487,00	978,20	0,4968	0,558	0,052
487,00	978,20	889,35	1 788,70	1 099,48	2 212,60	0,4968	497,821	-0,054
1 099,48	2 212,60	1 291,73	2 601,32	1 596,40	3 217,08	0,4944	994,361	0,0214
1 368,71	2 757,22	1 596,40	3 217,08	1 732,08	3 492,10	0,4951	1 489,047	-0,2412

Résultats du calage : méthode utilisée
au Laboratoire de radiométrie d'Orsay

Il est alors instructif de comparer les valeurs des énergies des radioéléments contenus dans la matrice irradiée, issues de cette méthode, avec celles provenant d'un étalonnage reposant sur les contraintes

- passer par les valeurs étalons

69,87 GD raie 3 — 1 099,309 FE raie 1 — 1 732,16 DE NA 24

- satisfaire les équations aux niveaux reposants sur l'étude du schéma de désintégration gamma de :

FE 59
HF 181
LA 140
NA 24
SM 153
YB 169
Yb 175

La comparaison est résumée dans le tableau 7

Tableau 7

Elément	Energie Kev 1ère méthode	Energie Kev 2ème méthode	δ (Kev)	Elément	Energie Kev 1ère méthode	Energie Kev 2ème méthode	δ (Kev)
PA 233	86,95	86,94	0,01	LA 140	328,61	328,71	- 0,10
ND 147	91,27	91,26	0,01	EU 152	344,03	344,09	- 0,06
GD 153	97,70	97,72	- 0,02	HF 181	345,81	345,73	+ 0,08
SM 153	103,29	103,31	- 0,02	YB 175	396,19	396,09	+ 0,10
YB 169	109,91	110,01	- 0,10	AU 198	411,81	411,79	+ 0,02
YB 175	113,42	113,52	- 0,10	W 187	479,41	479,26	+ 0,15
CO 57	122,05	122,09	- 0,04	HF 181	482,16	482,16	0
LA 140	130,69	130,67	0,02	LA 140	487,04	486,91	0,13
HF 181	133,37	133,43	- 0,06	W 187	685,88	685,81	0,07
CO 57	136,54	136,43	0,11	LA 140	815,73	815,62	0,11
MO 99	140,49	140,56	- 0,07	LA 140	867,54	867,43	0,11
FE 59	142,73	142,79	- 0,06	SC 46	889,35	889,14	0,21
CE 141	145,40	145,47	- 0,07	LA 140	925,22	925,12	0,10
SC 47(CA)	159,39	159,46	- 0,07	FE 59	1 099,48	1 099,30	0,18
YB 169	177,34	177,37	- 0,03	SC 46	1 120,76	1 120,55	0,22
FE 59	192,27	192,37	- 0,10	FE 59	1 291,73	1 291,70	0,03
YB 169	197,87	198,02	- 0,15	CA 47	1 297,34	1 297,33	0,01
W 177	208,29	208,40	- 0,11	CO 60	1 332,65	1 332,66	- 0,01
BA 131	215,76	215,80	- 0,24	NA 24	1 368,85	1 368,87	- 0,02
EU 152	244,74	244,85	- 0,11	EU 152	1 408,33	1 408,34	- 0,01
YB 175	282,37	282,57	- 0,20	LA 140	1 596,41	1 596,28	0,13
TB 160	298,50	298,60	- 0,10	DENA 24	1 732,11	1 732,16	- 0,05
CR 51	319,93	320,01	- 0,08				

Comparaison entre les valeurs énergies obtenues par la méthode de calage utilisée dans notre laboratoire et celle satisfaisant aux contraintes des étalons et des équations aux niveaux.

La déviation moyenne est de 0,08 Kev. L'écart type est de 0,1 KeV.

2.2.2.3 - Conclusion

L'inconvénient principal de notre méthode repose sur le fait qu'une petite erreur sur l'une des 6 valeurs $E_1, E_2, E_3, X_1, X_2, X_3$ modifie sensiblement l'allure de la courbe étalonnage.

Cette modification est souvent sans conséquence, quand on admet comme tolérance, pour la reconnaissance des radionucléides 0,5 Kev. Il n'en est plus de même pour une reconnaissance à mieux que 0,2 Kev près, valeur qui correspond à la précision des énergies de notre bibliothèque actuelle.

Actuellement, on pondère les couples de valeurs $E_1, X_1, E_2, X_2, E_3, X_3$ à l'aide de couples voisins $E'_1, X'_1, E'_2, X'_2, E'_3, X'_3$ de telle sorte que l'une quelconque des solutions adoptées à partir de trois des 6 couples précédents et moyennant quelque modification sur les valeurs des énergies (modification correspondant à l'incertitude sur les valeurs des énergies) conduise rigoureusement à la même représentation mathématique de la courbe d'étalonnage.

Ce genre de procédure conduit à de biens meilleurs résultats et implique une connaissance encore plus précise des valeurs relatives des énergies des principaux émetteurs gamma rencontrés après irradiation.

La dernière étape consistera à sortir, dans un premier temps par le jeu des couples pondérés, les énergies lues des radioémetteurs contenus dans notre échantillon et, dans un second temps, à faire passer au mieux la réponse de la courbe codeur à travers l'ensemble des énergies bibliothèques des radioémetteurs contenus dans notre échantillon après irradiation.

2.3 - Obtention d'une bibliothèque énergie

Nous avons déjà souligné que seule nous intéressait la connaissance des positions relatives de toutes les transitions des principaux radioémetteurs gamma rencontrés après irradiation. Sur ce point, l'expérience nous a montré que l'on ne pouvait pas incorporer directement dans une bibliothèque d'énergie, les valeurs citées dans la littérature.

Notre bibliothèque s'est donc construite par l'intermédiaire de nos propres mesures issues d'échantillons aussi variés que possible, traités dans des conditions expérimentales différentes, en particulier à travers des détecteurs différents.

Dans un premier temps, nous avons utilisé les valeurs énergies de la table de Lederer (LEDERER et al 1967). Le calage des spectres par la méthode développée ci-dessus avec les valeurs énergies les mieux connues conduit à une première bibliothèque. En réitérant l'opération à partir de cette première bibliothèque, nous avons obtenu une autre bibliothèque. Aujourd'hui, l'ensemble des énergies des radionucléides les plus fréquemment rencontrés, est connu avec une compatibilité supérieure à 0,2 Kev.

Nous développerons le processus opératoire sur un exemple précis : l'AG 110 M, pour montrer comment on a déterminé les valeurs énergies de notre bibliothèque actuelle.

Nous renvoyons à l'annexe 1 pour les autres valeurs des énergies des transitions gamma des radionucléides rencontrés dans la poterie après irradiation.

Dans cet exemple, nous avons mesuré les énergies des raies de désintégration de l'AG 110 M contenu fondamentalement dans 22 pièces de monnaie, qui renfermaient en outre de l'arsenic, du cuivre, de l'or et du sodium. Le calage s'est effectué sur les valeurs mieux connues du cuivre, de l'or et de l'arsenic.

Les résultats obtenus de l'énergie lue, diminuée de l'énergie de la bibliothèque de départ. en ev., sont consignés dans le tableau 8.

Tableau 8

Bibliothèque de départ KeV	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
657,683	- 18	212	6	170	19	- 57	- 89	58	- 70	- 206	- 69	- 41	23	- 133	37	- 5	- 35	140	34	- 117	- 91	23
884,606	27	62	23	-15	1	18	30	38	30	- 103	- 12	20	38	- 46	60	7	- 1	33	36	10	- 52	38
937,401	15	48	20	- 36	- 3	115	92	25	65	- 34	- 85	- 17	51	12	72	3	25	39	102	40	40	51
I 384,606	- 41	- 53	- 355	199	- 278	19	- 93	- 7	- 25	- 88	- 143	- 50	20	- 157	- 169	- 23	- 307	10	- 28	- 168	- 30	20
764,095	- 223	- 39	- 276	- 78	- 214	- 245	- 169	- 156	- 333	- 356	- 261	- 228	- 182	- 243	- 199	- 245	- 222	- 164	- 231	- 266	- 303	- 182
706,765	- 114	15		- 39	- 117	- 167	- 113	- 93		- 248	- 206	- 198	- 47	- 228		- 138	- 118	- 9	- 157	- 260		- 47
I 505,125	90	129	- 34	187	22	299	- 54	83	151	203	- 41	- 40	111	146	70	132	- 68	183	23	- 162	89	111
677,848	- 208	- 197	- 268	- 37	- 430	- 7	- 358	55	- 477	- 496	- 138	- 82	- 238	- 477	96	- 14	- 618	- 398	- 519	- 557		- 238
818,304	- 352	- 270	- 307	- 319	- 357	- 352	- 301	- 321	- 261	- 425	- 242	- 375	- 263	- 404	- 269	- 273	- 355	- 292	- 232	- 354	- 149	- 262
686,830	39		461	136	166	424	258	304	327	201	- 241	286	237	139	- 33	336	255	180	434	322	205	237
744,146	180	390	138	369	105	269	243	94	130	- 146	214	145	112	248	194	112	174	232	108	333	- 68	112
I 475,979	42	- 21	- 176	328	4	188	- 3	8	- 13	285	- 191	23	62	135	- 11	127	- 173	159	- 55	- 253	69	62
447,206	- 357	35	- 236	124	- 332	- 396	- 388	- 375	- 284		147	- 394	- 357	- 372	- 328	- 437	- 436	22	- 380	- 284	8	- 357
620,518	- 202	99	- 202	63	- 232	337	- 350	- 335	- 267	- 441	- 209	- 266	- 280	- 235	- 235	- 144	- 266	129	- 164	15	- 189	- 280
I 562,457	36	- 50	- 6	240	- 23	27	- 54	4	51			- 5	9	- 9	- 9	21	- 19	26	- 152			- 9

Energie lue - énergie "bibliothèque" en eV, pour les 22 pièces d'Argent analysées.

A partir de ce tableau, il s'agit de définir une valeur approchée de la grandeur physique énergie E_i à partir d'un échantillon de mesures e_i (i variant de 1 à 22).

Du point de vue statistique, se pose le problème de l'estimation d'un paramètre à partir d'un échantillon non exhaustif. On teste par le critère d'Abbe (ABBE 1906) l'hypothèse de l'absence ou de la présence

Formons $q_i^2 = \frac{1}{2(n-1)} \sum_{j=1}^{j=n-1} (e_{i+1}^j - e_i^j)^2$

$s_i^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^{j=n} (e_i^j - e_i^{bibliothèque})^2$

$r_i = \frac{q_i^2}{s_i^2}$

On démontre que si $e_i^j \in N(e_i^{biblio}, \sigma_i^2)$ on a les égalités

$E(r_i) = 1 \quad D(r_i) = \frac{1}{n+1} \left(1 - \frac{1}{n+1}\right)$

On soit ensuite que pour $n \geq 20$ la quantité r_i suit sensiblement une loi normale $\left[1, \left[\frac{1}{n+1} \left(1 - \frac{1}{n+1}\right)\right]^{1/2}\right]$

Si l'on a une déviation systématique des e_i^{biblio} , on doit s'attendre à ce que s_i^2 soit plus grand que q_i^2 . Il existe une table qui donne pour différentes valeurs de n , les nombre r_p , tel que l'on ait la probabilité $P\{r \leq r_p\} = p$ [$p = 0,001 - 0,01 - 0,05$]. Si les observations $e_1, \dots, e_n$ sont telles que $r_i < r_p$, la probabilité d'un tel évènement, en supposant l'hypothèse vérifiée $E(e_i^j) = e_i^{biblio}$, est inférieure à p , l'hypothèse testée doit être rejetée, nous faisons alors une modification de l'énergie.

Les conclusions sont développées dans le tableau 9

Tableau 9

E_i	q_i^2	s_i^2	r_i	r_p	Conclusion	Valeur adoptée
1	8 786	9 855	0,89	0,665	P.D.S	657,683
2	1 596	1 613	0,99		P.D.S	884,600
3	1 590	3 130	0,51		D.S	on rejette 937,40 on adopte 937,43
	1 590	2 209	0,72		P.D.S	
4	24 553	22 217	1,10		P.D.S	1 384,606
5	5 517	55 570	0,099		D.S	763,876
	5 517	5 329	1,03		P.D.S	
6	6 209	22 363	0,280		D.S	706,638
	6 209	6 561	0,946		P.D.S	
7	15 460	17 568	0,88		P.D.S	1 505,125
8	49 252	129 059	0,38		D.S	677,581
	49 252	47 524	1,03		P.D.S	
9	5 503	102 204	0,053		D.S	817,998
	5 503	4 096	1,34		P.D.S	
10	28 801	78 159	0,368		D.S	687,057
	28 801	26 244	1,097		P.D.S	
11	18 737	44 955	0,416		P.S	744,314
	18 737	15 625	1,199		P.D.S	
12	29 884	22 084	1,35		P.D.S	1 475,979
13	38 604	106 149	0,363		D.S	446,950
	38 604	37 636	1,025		P.D.S	
14	37 512	62 663	0,598		D.S	620,344
	37 512	33 856	1,107		P.D.S	
15	6 454	5 479	1,17		P.D.S	1 562,457

Détermination de la valeur adoptée pour l'énergie des raies de désintégration gamma de l'Argent 110 M.

(D.S. déviation systématique, P.D.S. pas de déviation systématique)

Les énergies adoptées pour l'argent 110 M sont en KeV : 657,683 - 884,600 - 937,430 - 1 384,606
763,876 - 706,638 - 446,950 - 620,344 - 1 562,457.

Nous modulons la valeur de ces énergies par la satisfaction au mieux, des équations au niveau (Fig. 6).
(Tableau 10).

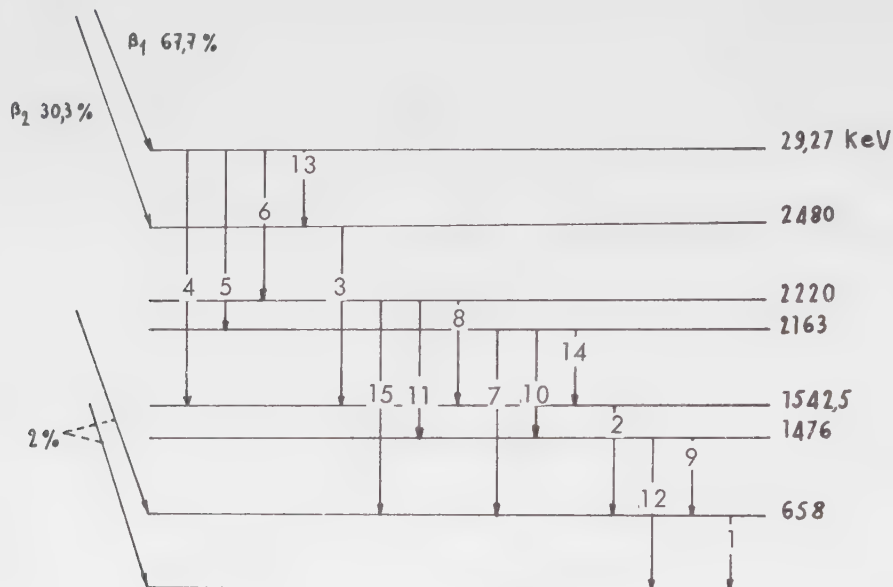


Figure 6

Tableau 10

$$\text{Ag (raie 1)} + \text{Ag (raie 9)} - \text{Ag (raie 12)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 2)} + \text{Ag (raie 14)} - \text{Ag (raie 7)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 9)} + \text{Ag (raie 10)} - \text{Ag (raie 7)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 2)} + \text{Ag (raie 8)} - \text{Ag (raie 15)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 2)} + \text{Ag (raie 8)} - \text{Ag (raie 9)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 13)} + \text{Ag (raie 3)} - \text{Ag (raie 4)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 14)} + \text{Ag (raie 5)} - \text{Ag (raie 4)} = 0$$

$$\text{Ag (raie 8)} + \text{Ag (raie 6)} - \text{Ag (raie 4)} = 0$$

Equations aux niveaux utilisées

Le Tableau 11 consigne les résultats définitifs.

La comparaison avec les valeurs de la littérature est des plus satisfaisantes.

Tableau 11

Valeurs proposées	N.Data 71	Aubin	Boulanger	Katoh
657,74	657,72	657,72 $\pm$ 0,04	657,76 $\pm$ 0,04	657,7 $\pm$ 0,2
884,66	884,65	884,61 $\pm$ 0,05	884,66 $\pm$ 0,04	884,6 $\pm$ 0,2
937,40	937,43	937,40 $\pm$ 0,05	937,46 $\pm$ 0,06	936,8 $\pm$ 0,3
1 384,36	1 384,24	1 384,30 $\pm$ 0,05	1 384,35 $\pm$ 0,06	1 382 $\pm$ 1
763,93	763,92	763,93 $\pm$ 0,05	763,90 $\pm$ 0,06	764,3 $\pm$ 0,2
706,82	706,65	706,68 $\pm$ 0,05	706,64 $\pm$ 0,06	707,2 $\pm$ 0,2
1 505,100	1 504,95	1 504,94 $\pm$ 0,07	1 505,11 $\pm$ 0,14	1 504 $\pm$ 1
677,55	677,58	677,61 $\pm$ 0,05	677,71 $\pm$ 0,12	676 $\pm$ 1
818,02	818,00	818,00 $\pm$ 0,06	818,05 $\pm$ 0,08	815,3 $\pm$ 0,3
687,09	686,95	686,96 $\pm$ 0,05	687,06 $\pm$ 0,16	688 $\pm$ 1
744,19	744,26	744,27 $\pm$ 0,07	744,32 $\pm$ 0,12	745,1 $\pm$ 0,4
1 475,75	1 475,71	1 475,77 $\pm$ 0,07	1 475,81 $\pm$ 0,08	1 474 $\pm$ 4
446,97	446,79	446,89 $\pm$ 0,09	446,89 $\pm$ 0,16	446,20 $\pm$ 0,5
620,44	620,31	620,36 $\pm$ 0,08	620,45 $\pm$ 0,16	618,9 $\pm$ 0,6
1 562,21	1 562,25	1 562,17 $\pm$ 0,08	1 562,37 $\pm$ 0,12	-

Valeurs des énergies de désintégration gamma de l'Ag 110 M

Comparaison avec quelques auteurs

Dans l'exemple exposé, l'argent est fondamentalement présent. Néanmoins, la courbe codeur a dû passer au mieux par les valeurs étalons de l'or, du cuivre et de l'arsenic, ainsi que par nos valeurs étalons proposées pour le sodium. Il s'en suit que les valeurs calculées par les raies de désintégration gamma de l'Ag 110 M sont parfaitement compatibles avec celles de l'or, du cuivre, de l'arsenic et du sodium.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'INFORMATION CONTENUE DANS LE SPECTROGRAMME SOUS SON ASPECT QUANTITATIF

I - DETERMINATION DU NOMBRE DE COUPS SOUS LE PIC

Nous avons vu que dans un spectre gamma, les pics d'absorption totale jouent un rôle prépondérant, tant du point de vue qualitatif que du point de vue quantitatif.

Ces pics se présentent le plus souvent sous une forme complexe par suite de phénomènes parasites. C'est ainsi que l'on rencontre des pics noyés dans un fond Compton, des pics noyés dans un autre pic d'intensité plus importante et d'énergie voisine, des pics définis par 3 canaux...

Pour déterminer l'intensité d'un pic d'absorption totale situé au sein d'un spectre complexe, il existe 2 solutions :

- décomposer le spectre complexe en assimilant le pic à une courbe voisine de celle de Gauss et de forme théorique :*

$$y = \sum_{i=1}^p \alpha_i e^{-\beta_i (x-x_i)^2} + bx + c$$

où p est le nombre des pics simples qui interfèrent
 x_i représente l'abscisse du $i^{\text{ème}}$ pic

$$\beta_i = \frac{1}{2 \sigma_i^2} \text{ où } \sigma_i \text{ représente l'écart type de la distribution figurée par la courbe}$$
$$\alpha_i = \frac{S_i}{\sqrt{2\pi} \sigma_i} \text{ où } S_i \text{ est la surface de la courbe de Gauss sensiblement égale au nombre de particules détectées dans le pic}$$

et calculer chacun des paramètres par une méthode des moindres carrés (SALMON 1961, SCHONFELD 1966, HELMER ET al 1967, BOULANGER 1969).

- déterminer le fond continu dans la région du pic d'absorption totale et compter le nombre de coups au-dessus de cette ligne pour mesurer l'intensité du pic.

* Les autres solutions de ce type - lissage du spectre (BURRUS et Al 1962, ANDERS et Al 1961) ou assimilation du pic à une fonction analytique dont les paramètres déterminent l'aire du pic (CORP 1965) diminuent considérablement la quantité d'informations que renferme le spectre et ne s'appliquent qu'à des spectres simples.

Les solutions du premier type sont à rejeter parce que les pics ne peuvent être que difficilement assimilables à une fonction analytique aussi complexe soit-elle.

Les solutions du second type sont entachées d'erreurs qui proviennent du fait que la construction du fond continu n'est pas indépendante des autres effets, entre autres, des autres pics. Si la contribution des faits secondaires est faible dans la zone du pic d'absorption totale de forte intensité, c'est-à-dire si elle affecte de façon minime l'intensité mesurée, il n'en est pas de même pour un pic de faible intensité ou un pic situé près d'un autre de très forte énergie ou encore situé sur un Compton.

Dans ce cas, de faibles erreurs dans la détermination de la ligne de base entraînent de fortes erreurs sur l'aire du pic.

On représente le fond continu soit par une droite (COVELL 1959, YULE 1966, SCHULZE 1968), soit par une exponentielle ou un polynôme (QUITTNER 1969).

Ces représentations impliquent, dans le moins bon des cas, une discontinuité dans la définition du fond continu, incompatible avec la nature des phénomènes physiques. Dans le meilleur des cas, elles ne tiennent pas compte de l'observation générale suivant laquelle toute raie, au niveau du fond continu, est accompagnée d'une marche d'autant plus accentuée que le nombre de désintégration sous le pic est grand, toutes choses égales par ailleurs.

Dans la détermination du fond continu sous le pic, nous avons premièrement respecté la notion de continuité de la courbe représentative du fond continu. On a donc imposé au fond continu sous le pic d'avoir même tangente aux points situés en bordure amont et aval du pic (Fig. 7) points x_d^p et x_f^p) que les courbes représentatives du fond continu en amont et en aval du pic.

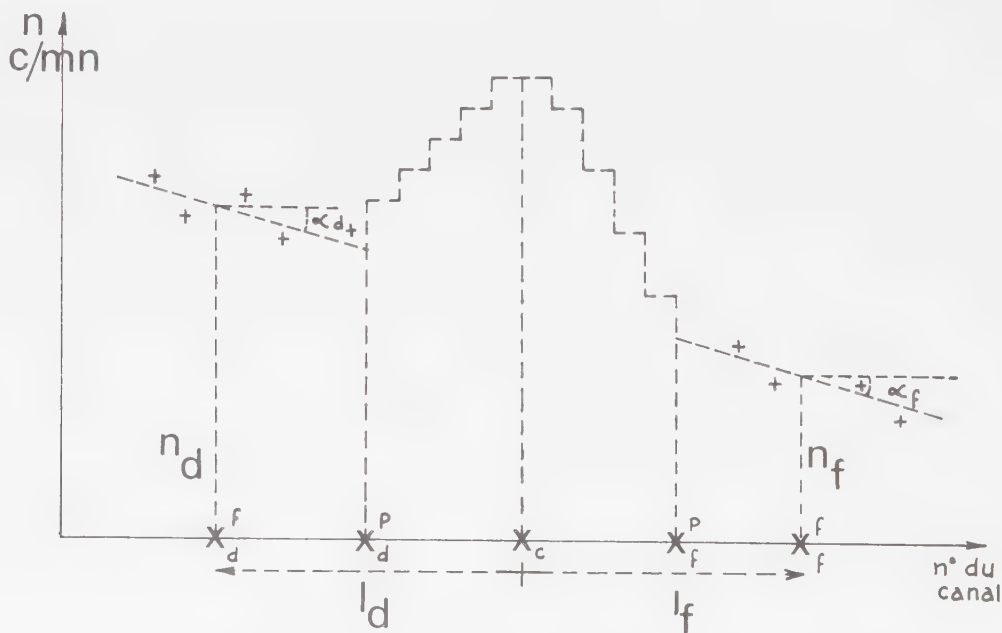


Figure 7 :Schéma explicatif des notations employées

Cette condition implique la nécessité de représenter analytiquement le fond continu dans la zone amont et aval du pic.

Nous avons choisi une représentation polynomiale du 3ème degré définie par la mesure des contenus canaux autour des points x_d^f et x_f^f situés à quelques canaux de x_i^p et x_f^p .

Le polynôme est ajusté par la méthode non linéaire des moindres carrés. L'angle α_d est l'angle que forme la tangente à la courbe représentative du fond continu au point x_f^f avec l'horizontale.

Le fond continu sous le pic est alors construit de tel façon qu'aux points x_d^f et x_f^f il présente l'amplitude n_d et n_f et la pente α_d et α_f

Il se définit analytiquement par la fonction

$$n(x) = n_d + \alpha_d (x - x_d^{\text{fond}}) + \left(\frac{-\alpha_f - 2\alpha_d}{l_d + l_f} + \frac{3(n_f - n_d)}{(l_d + l_f)^2} \right) (x - x_d^{\text{fond}})^2 + \left(\frac{\alpha_d + \alpha_f}{(l_d + l_f)^2} + \frac{2(n_d - n_f)}{(l_d + l_f)^3} \right) (x - x_d^{\text{fond}})^3$$

La seconde phase de la détermination du fond continu tient compte de la "marche".

La marche observée étant probablement la traduction dans le fond continu de certains effets secondaires (gamma diffusés, photoélectrons qui s'échappent du détecteur) qui tendent à renforcer le pic d'absorption totale, la marche est directement liée à l'aire du pic. Donc, après avoir déterminé, en utilisant la forme polynomiale du substrat, l'aire totale A de la zone pic, on répartit la variation de l'aire, canal par canal, entre les contenus extrêmes des canaux de la zone pic.

Le substrat ajouté à la loi polynomiale dans le canal de rang i compris entre les canaux x_d^p et x_f^p a la valeur suivante :

$$S_i = n_d^p - \frac{A_i}{A} (n_d^p - n_f^p) \quad A_i : \text{aire du pic entre le canal } x_d^p \text{ et le canal } x_i$$

Nous définissons ainsi une nouvelle valeur de l'aire totale. On reitère alors l'opération une nouvelle fois ou plusieurs fois si nécessaire, de manière que l'approximation polynomiale du départ n'influence plus le résultat.

Conclusion

La loi d'interpolation qui définit le substrat de chaque raie a peu d'influence quand on prend en compte "la marche" de la raie, surtout si l'intensité de la raie est importante. A l'opposé, la condition pour le substrat d'avoir même tangente que le fond continu en amont et en aval oriente fondamentalement le résultat de la détermination de l'aire sous le pic, surtout si ce dernier est de faible intensité ou s'il se présente sur un front Compton*.

* Cette condition ne figure pas dans le programme actuel de la détermination du substrat.

2 - CHOIX DE L'INTENSITE DE DESINTEGRATION

L'information quantitative contenue dans le spectrogramme nécessite une connaissance aussi précise que possible de l'intensité de désintégration gamma.

L'introduction des intensités de désintégration gamma publiées dans la littérature (LEDERER 1967) conduit à des résultats mesures non compatibles entre les diverses transitions gamma d'un même radioisotope créé par l'irradiation.

Nous avons donc été obligés de vérifier les valeurs des intensités de désintégration des transitions gamma de chaque radioisotope créé par l'irradiation. Chaque ensemble de résultats pour un même radioisotope, résultats qui proviennent de chacune de ses transitions gamma, est une vérification du schéma de désintégration gamma. Il s'en suit que l'association de semblables ensembles, mais provenant cette fois de matrices irradiées différentes, ou de matrices identiques traitées dans des conditions expérimentales différentes, en particulier avec des systèmes de détecteurs différents, précise le schéma relatif de désintégration gamma du radionucléide envisagé.

Cette procédure met en évidence les phénomènes de coïncidence, fortuits ou non, qui transforment les intensités vraies des transitions gamma observées en des valeurs observées différentes.

Nous avons donc été naturellement conduits, à tirer profit des mesures exécutées.

La comparaison entre les valeurs obtenues par l'intermédiaire d'échantillons complexes différents et les valeurs déduites de l'irradiation du corps pur est alors un problème fondamental.

Nous présentons cette étude pour le césium 134.

2.1 - Résultats à partir d'échantillons complexes

Le tableau 12 donne les résultats obtenus à partir d'échantillons complexes

Le numéro de bordereau représente la classification adoptée au laboratoire pour retrouver les résultats et les spectrogrammes des divers échantillons étudiés.

Le tableau 13 représente le rapport du résultat lié à la raie N_i à celui lié à la raie I. Il est tenu compte, dans la valeur de ce rapport des erreurs sur le résultat de la raie N_i et de la raie I.

Nous admettrons encore une fois que la valeur de l'erreur est justifiée et nous renvoyons pour la justification au chapitre conclusion sur la méthode monostandard.

Tableau 12

N° Bordereau	1	2	3	4	5	6	7	8
631/1-3	20,4 ± 1,0	19,4 ± 1,0	16,6 ± 1,5	25,4 ± 2,8	11,7 ± 1,4	19,4 ± 4,6	-	-
631/7-9	34,1 ± 1,3	33,3 ± 1,3	33,0 ± 2,0	32,9 ± 2,9	36,2 ± 2,5	35,1 ± 5,6	-	-
631/10-13	33,5 ± 1,0	33,8 ± 1,3	33,8 ± 1,7	-	33,2 ± 2,0	35,4 ± 3,9	37,3 ± 4,5	-
631/14-16	35,5 ± 1,4	35,1 ± 1,4	34,7 ± 1,7	36,6 ± 2,2	37,0 ± 2,2	36,6 ± 4,4	-	-
631/17-19	34,8 ± 1,4	32,9 ± 1,3	35,9 ± 1,8	34,8 ± 2,4	33,7 ± 2,0	34,6 ± 4,2	-	-
607/1-2	33,7 ± 1,3	32,0 ± 1,3	30,1 ± 1,8	37,9 ± 2,6	30,4 ± 2,1	31,3 ± 4,4	-	-
607/7-8	32,2 ± 1,3	27,4 ± 1,1	25,5 ± 1,5	-	20,3 ± 1,4	27,7 ± 4,1	-	-
607/15-16	19,5 ± 0,8	15,7 ± 0,8	14,3 ± 1,0	-	12,9 ± 1,0	19,3 ± 3,1	-	-
606/1-2	29,1 ± 1,5	25,1 ± 1,5	23,3 ± 2,3	-	-	-	-	-
606/3-5	31,3 ± 1,5	29,7 ± 1,5	34,8 ± 2,4	-	42,4 ± 3,4	-	43,2 ± 10,3	-
606/6-8	30,3 ± 1,2	28,6 ± 1,1	27,4 ± 1,6	21,4 ± 1,9	22,5 ± 1,6	29,2 ± 4,1	-	-
606/9-10	37,4 ± 1,9	39,0 ± 2,3	28,4 ± 2,6	-	-	-	-	-
606/11-12	33,5 ± 2,0	25,8 ± 1,8	25,0 ± 2,7	-	-	-	-	-
606/13-14	33,8 ± 1,3	30,7 ± 1,5	32,8 ± 2,3	-	32,1 ± 2,6	-	-	-
606/15-17	34,8 ± 1,4	34,4 ± 1,7	32,8 ± 2,3	-	-	38,1 ± 8,0	38,9 ± 9,3	-
630/1-4	30,6 ± 1,2	29,3 ± 1,2	28,9 ± 1,7	30,8 ± 2,5	28,7 ± 2,0	30,4 ± 4,3	27,0 ± 4,6	-
630/5-7	30,7 ± 0,9	29,8 ± 1,2	33,4 ± 1,7	31,2 ± 1,9	32,5 ± 2,0	30,9 ± 3,4	24,3 ± 3,4	40,6 ± 3,2
630/9-11	39,5 ± 1,6	39,4 ± 1,6	47,1 ± 2,8	39,0 ± 3,5	36,2 ± 2,9	34,8 ± 6,3	39,3 ± 7,5	-
630/13-15	30,6 ± 1,2	28,9 ± 1,2	-	31,8 ± 2,5	32,1 ± 2,2	-	-	-
630/19-21	33,4 ± 1,3	32,0 ± 1,3	37,3 ± 1,9	31,7 ± 2,2	33,5 ± 2,0	34,7 ± 4,2	30,5 ± 4,6	-

Tableau 13

1	2	3	4	5	6	7
1,00	0,95 ± 0,09	0,81 ± 0,11	1,24 ± 0,20	0,57 ± 0,10	0,95 ± 0,28	-
1,00	0,98 ± 0,08	0,97 ± 0,10	0,96 ± 0,12	1,06 ± 0,12	1,03 ± 0,20	-
1,00	1,01 ± 0,07	1,01 ± 0,08	-	0,99 ± 0,09	1,06 ± 0,15	1,11 ± 0,17
1,00	0,99 ± 0,08	0,98 ± 0,09	1,03 ± 0,10	1,04 ± 0,10	1,03 ± 0,16	-
1,00	0,94 ± 0,07	1,03 ± 0,09	1,00 ± 0,11	0,97 ± 0,10	0,99 ± 0,16	-
1,00	0,95 ± 0,07	0,89 ± 0,09	1,12 ± 0,12	0,90 ± 0,10	0,93 ± 0,17	-
1,00	0,85 ± 0,07	0,79 ± 0,08	-	0,63 ± 0,07	0,86 ± 0,17	-
1,00	0,80 ± 0,07	0,73 ± 0,08	-	0,66 ± 0,08	0,99 ± 0,20	-
1,00	0,86 ± 0,09	0,80 ± 0,12	-	-	-	-
1,00	0,95 ± 0,10	1,11 ± 0,13	-	1,35 ± 0,19	-	1,38 ± 0,40
1,00	0,94 ± 0,07	0,90 ± 0,09	0,70 ± 0,09	0,74 ± 0,08	0,96 ± 0,17	-
1,00	1,04 ± 0,11	0,76 ± 0,10	-	-	-	-
1,00	0,77 ± 0,10	0,75 ± 0,13	-	-	-	-
1,00	0,91 ± 0,08	0,97 ± 0,10	-	0,95 ± 0,11	-	-
1,00	0,99 ± 0,09	0,94 ± 0,10	-	-	1,09 ± 0,27	1,12 ± 0,31
1,00	0,96 ± 0,08	0,94 ± 0,09	1,01 ± 0,12	0,94 ± 0,10	0,99 ± 0,18	0,88 ± 0,18
1,00	0,97 ± 0,07	1,09 ± 0,08	1,01 ± 0,09	1,06 ± 0,09	1,00 ± 0,14	0,79 ± 0,13
1,00	1,00 ± 0,08	1,19 ± 0,12	0,99 ± 0,13	0,92 ± 0,11	0,88 ± 0,19	0,99 ± 0,23
1,00	0,94 ± 0,08	-	1,04 ± 0,12	1,05 ± 0,11	-	-
1,00	0,96 ± 0,08	1,11 ± 0,10	0,95 ± 0,10	1,00 ± 0,10	1,04 ± 0,16	0,91 ± 0,18

Examinons en détail l'exploitation statistique d'une colonne du tableau 13, la colonne 2 par exemple.

Les valeurs du rapport raie 2/raie 1, en tenant compte de l'erreur, nous permettent de définir des classes donc une fréquence de distribution.

La statistique (LINNIK 1963) nous autorise à estimer la moyenne par

$$\tilde{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i \cdot p_i}{\sum_{i=1}^n p_i}$$

et l'écart type par $\tilde{s}^2 = \frac{1}{n-1} \sum p_i (x_i - \tilde{x})^2$

ou par : $q^2 = \frac{1}{g-1} \sum p_i (x_i - \tilde{x})^2$ (estimateur non biaisé de la variance).

Dans ces expressions x_i est la valeur centrale de la classe i , p_i sa fréquence, g le nombre de classes, n la population totale.

L'intervalle de confiance de la moyenne est donné par la distribution de student

$$I = \tilde{x} - \gamma_p \sqrt{\tilde{s}^2 / (g-1)} ; \tilde{x} + \gamma_p \sqrt{\tilde{s}^2 / (g-1)}$$

Le calcul complet est donné dans le tableau 14 pour le rapport raie 2/ raie 1.

Tableau 14

x_i	p_i	$x_i \cdot p_i$	$x_i - \tilde{x}$	$(x_i - \tilde{x})^2 \cdot 10^{-6}$	$p_i (x_i - \tilde{x})^2 \cdot 10^{-6}$
0,70	1	0,700	- 0,250	62 500	62 500
0,75	2	1,500	- 0,200	40 000	80 000
0,775	3	2,325	- 0,175	30 625	91 875
0,805	4	3,220	- 0,145	21 025	84 100
0,840	5	4,200	- 0,110	12 100	60 500
0,855	6	5,130	- 0,095	9 025	54 150
0,870	8	6,960	- 0,080	6 400	51 200
0,890	11	9,790	- 0,060	3 600	39 600
0,905	14	12,670	- 0,045	2 025	28 350
0,920	15	13,800	- 0,030	900	13 500
0,935	16	14,960	- 0,015	225	3 600
0,945	17	16,065	- 0,005	25	425
0,970	16	15,520	+ 0,020	400	6 400
1,000	15	15,000	+ 0,050	2 500	37 500
1,015	13	13,195	+ 0,0615	3 782,25	49 169
1,030	11	11,330	+ 0,0800	6 400	70 400
1,045	7	7,315	+ 0,0950	9 025	63 175
1,055	6	6,330	+ 0,1050	11 025	66 150
1,065	5	5,325	+ 0,1150	13 225	66 125
1,075	4	4,300	+ 0,1250	15 625	62 500
1,115	1	1,115	+ 0,1650	27 225	27 225
$g = 21$	180 = n	170,750			1 018 444

Conclusions du Tableau 14

moyenne $\tilde{x} = 0,9486 \neq 0,950$

estimation de $\tilde{s}$ à partir de $\tilde{s}^2$

$$\tilde{s}^2 = \frac{1}{n-1} \sum p_i (x_i - \tilde{x})^2 = 5\,689,10^{-6}$$
$$\tilde{s} = 0,075$$

à partir de q

$$q^2 = \frac{1}{g-1} \sum p_i (x_i - \tilde{x})^2 = 50\,922,10^{-6}$$
$$q = 225,10^{-3}$$

intervalle de confiance de la moyenne $I = [0,950 - \gamma_p \sqrt{\tilde{s}^2 / (g-1)} ; 0,950 + \gamma_p \sqrt{\tilde{s}^2 / (g-1)}]$
 $p = 0,80$ 20 degrés de liberté $\gamma_p = 1,725$ d'où $0,92 < \text{moyenne} < 0,98$

Le tableau 15 fait état des résultats pour les raies 2 à 6. Les informations sur les raies 6 et 7 sont insuffisantes pour conclure.

Tableau 15

	$\tilde{x}$	$\tilde{s}$	q	l
rapport 2/1	0,950	0,075	0,225	$0,92 < \tilde{x} < 0,98$
rapport 3/1	0,930	0,131	0,282	$0,895 < \tilde{x} < 0,975$
rapport 4/1	1,030	0,098	0,227	$0,99 < \tilde{x} < 1,07$
rapport 5/1	0,970	0,147	0,311	$0,920 < \tilde{x} < 1,020$
rapport 6/1	1,000	0,148	0,410	$0,943 < \tilde{x} < 1,057$

2.2 - Résultats à partir du Césium pur

L'irradiation, ainsi que la mesure sur des détecteurs différents à partir du césium pur, conduit aux tableaux 16, 17, 18

Tableau 16

Bordereau	1	2	3	4	5	6	7	8	9
518/5-6	46,9 (3)	46,8 (3)	47,9 (3)	48,8 (3)	46,6 (3)	46,2 (4)	46,3 (4)	45,5 (4)	46,3 (4)
518/7-8	43,1 (3)	43,1 (3)	44,5 (3)	45,0 (3)	45,5 (3)	43,9 (4)	43,7 (4)	45,9 (4)	44,0 (4)
518/9-10	45,7 (3)	45,8 (3)	46,1 (3)	45,1 (3)	47,9 (3)	45,3 (4)	45,4 (5)	48 (4)	48,3 (5)
510/11-12	49,9 (3)	48,9 (3)	50,3 (3)	49,6 (3)	48,8 (3)	48,8 (3)	49,7 (5)	49 (4)	48,2 (5)
518/1-2	35,3 (3)	35,1 (3)	33,8 (3)	33,5 (3)	39,7 (3)	32,3 (4)	32,75 (5)	37,8 (4)	31,6 (5)
510/20-21	35,3 (3)	35,4 (3)	34,9 (3)	34,2 (3)	36,1 (3)	32,6 (5)	32,7 (6)	32,1 (4)	34,4 (7)

Tableau 17

Bordereau	1	2	3	4	5	6	7	8	9
518/5-6	1	1,00 (6)	1,02 (6)	1,04 (6)	0,99 (6)	0,99 (7)	0,99 (7)	0,97 (7)	0,99 (7)
518/7-8	1	1,00 (6)	1,03 (6)	1,05 (6)	1,06 (6)	1,02 (7)	1,01 (7)	1,06 (7)	1,02 (7)
518/9-10	1	1,00 (6)	1,01 (6)	0,99 (6)	1,05 (6)	0,99 (7)	0,99 (7)	1,05 (7)	1,05 (8)
510/11-12	1	0,98 (6)	1,01 (6)	0,99 (6)	0,98 (6)	0,97 (7)	1,00 (7)	0,98 (7)	0,97 (8)
518/1-2	1	0,99 (6)	0,96 (6)	0,95 (6)	1,13 (6)	0,92 (7)	0,93 (7)	1,07 (7)	0,895(8)
510/20-21	1	1,00 (6)	0,99 (6)	0,97 (6)	1,02 (6)	0,92 (8)	0,93 (7)	0,91 (7)	0,97 (10)

Tableau 18

	$\tilde{x}$	$\tilde{s}$	q	I
rapport 2/1	1,01	0,045	0,095	$0,96 < \tilde{x} < 1,06$
rapport 3/1	1,00	0,048	0,092	$0,97 < \tilde{x} < 1,03$
rapport 4/1	1,00	0,047	0,088	$0,97 < \tilde{x} < 1,03$
rapport 5/1	1,035	0,031	0,096	$1,00 < \tilde{x} < 1,07$
rapport 6/1	0,965	0,046	0,079	$0,935 < \tilde{x} < 0,995$

2.3 - Conclusion

Les résultats issus de l'irradiation de matrices complexes et de l'irradiation du césium pur sont comparés dans le tableau 19 pour les six premières raies.

Tableau 19

	Matrices complexes	Césium pur
raie 1	1,000	1,000
raie 2	$0,92 < \tilde{x} < 0,98$	$0,96 < \tilde{x} < 1,06$
raie 3	$0,895 < \tilde{x} < 0,975$	$0,97 < \tilde{x} < 1,03$
raie 4	$0,99 < \tilde{x} < 1,07$	$0,97 < \tilde{x} < 1,03$
raie 5	$0,92 < \tilde{x} < 1,02$	$1,00 < \tilde{x} < 1,07$
raie 6	$0,943 < \tilde{x} < 1,057$	$0,935 < \tilde{x} < 0,995$

L'étude statistique montre que les différences constatées ne sont pas significatives au seuil de probabilité choisi, à savoir 90 pour cent.

Les valeurs des intensités de désintégration qui nous ont servi pour cette étude sont données dans le tableau 20. Le schéma de désintégration gamma relatif adopté est précisé dans le tableau 21 pour les 6 premières raies. On accède aux valeurs absolues des transitions en s'appuyant sur la littérature pour choisir les valeurs de désintégration bêta (Tableau 22).

Tableau 20

raie	Energie	S
1	604,75	0,9226
2	795,94	0,8618
3	569,28	0,1365
4	802,26	0,0795
5	562,96	0,0775
6	1 365,22	0,0333
7	1 167,71	0,0193
8	475,32	0,0134
9	1 038,32	0,0100

Tableau 21

raie 1	1,00		0,9226
raie 2	$0,96 < \bar{x} < 0,98$	$\bar{x} = 0,97$	0,8359
raie 3	$0,97 < \bar{x} < 0,98$	$\bar{x} = 0,975$	0,1330
raie 4	$0,99 < \bar{x} < 1,03$	$\bar{x} = 1,01$	0,0803
raie 5	$1,00 < \bar{x} < 1,02$	$\bar{x} = 1,01$	0,0783
raie 6	$0,945 < \bar{x} < 0,995$	$\bar{x} = 0,97$	0,0323

La comparaison en valeur relative avec les résultats de la littérature est mentionnée tableau 23.

Tableau 22

raies	Valeur proposée	Boulanger	Brown - Ewan	Raeside et al
1	0,9226	0,978	0,98,0	98,04
2	0,8359	$0,854 \pm 0,010$	$0,88,0 \pm 0,09$	$0,8779 \pm 0,066$
3	0,1330	$0,149 \pm 0,007$	$0,142 \pm 0,014$	$0,1581 \pm 0,0110$
4	0,0803	$0,087 \pm 0,006$	$0,088 \pm 0,015$	$0,0894 \pm 0,008$
5	0,0783	$0,080 \pm 0,007$	$0,083 \pm 0,008$	$0,0896 \pm 0,0084$
6	0,0323	$0,033 \pm 0,003$	$0,034 \pm 0,003$	$0,0325 \pm 0,0032$
7	0,0193	$0,022 \pm 0,002$	$0,020 \pm 0,0015$	$0,0196 \pm 0,0022$
8	0,0134	$0,015 \pm 0,003$	$0,015 \pm 0,0015$	$0,0151 \pm 0,0016$
9	0,0100	$0,011 \pm 0,002$	$0,010 \pm 0,001$	$0,0102 \pm 0,0008$

Tableau 23

	Valeur adoptée	Boulanger	Brown - Ewan	Raeside et al
raie 2/1	0,906	0,873	0,898	0,895
raie 3/1	0,1440	0,152	0,144	0,161
raie 4/1	0,0870	0,0889	0,0897	0,0911
raie 5/1	0,0848	0,0817	0,0846	0,0911
raie 6/1	0,0350	0,0337	0,0346	0,0331
raie 7/1	0,0209	0,0224	0,0204	0,0199
raie 8/1	0,0145	0,0153	0,0153	0,0154
raie 9/1	0,0108	0,0112	0,0102	0,0104

Les divergences qui subsistent sont parfaitement compatibles avec les erreurs sur la connaissance des intensités de désintégration gamma. C'est cette imprécision même qui implique un travail de relecture absolument indispensable dans le cadre de l'emploi de la méthode monostandard.

Nous avons en outre montré qu'il n'existait pas de différence significative quand on lit les intensités en irradiant le corps pur et quand on lit les mêmes intensités en irradiant une matrice complexe contenant ce corps.

L'irradiation du corps pur a néanmoins donné des informations supplémentaires :

- renseignement sur les intensités de désintégration gamma des raies 7, 8, 9,
- renseignement sur l'existence de coïncidences nucléaires (raies "sommées")

1 174,03 KeV

1 400,68 KeV

1 407,00 KeV

1 643,03 KeV

1 969,97 KeV

Enfin, la combinaison des deux méthodes permet de mieux préciser encore le schéma de désintégration.

Nous présentons en annexe I, les valeurs choisies des intensités de désintégration gamma des radionucléides présents dans une céramique archéologique après 30 minutes d'irradiation.

3 - CHOIX DE LA SECTION EFFICACE

Les valeurs de la section efficace de capture neutronique dans un flux de neutrons thermalisés présentent une telle dispersion dans la littérature, que nous avons été souvent obligés de choisir nous mêmes pour chacun des corps qui nous intéresse, une valeur de section efficace.

Citons quelques exemples de dispersion des valeurs de section efficace extraits du Centre de Compilation des Données Nucléaires (C.C.D.N.).

Tableau 24

Eléments	$\sigma(n, \gamma)$ en barn	Eléments	$\sigma(n, \gamma)$ en barn
55 Cs 133	2,44 à 34	56 Ba 130	2,5 - 13,7
71 Lu 176	1 à 30		
63 Eu 153	639 - 678	63 Eu 151	0,56 à 4,46
73 Ta 181	9 à 21		
74 W 186	37 à 37,7		
40 Zr 94	53 à 60		

Exemple de dispersion de la valeur de la section efficace (en barn)

On dispose en effet d'un flux d'une certaine qualité, en principe et en pratique, flux de neutrons très correctement thermalisés.

Il faut remarquer que si les variations de la valeur de la section efficace en fonction de l'énergie des neutrons thermiques incidents est faible, elle n'est pas négligeable.
Pour avoir le droit d'utiliser les paramètres nucléaires, il nous a donc fallu relire certaines sections efficaces, car seules les valeurs dans notre flux nous intéressent.

Signalons encore une fois, l'avantage du monostandard-multiéléments, qui nous permet de vérifier la qualité de notre flux.

Nous avons vu en effet, que parmi les éléments qui nous servaient à déterminer le flux, nous rencontrions le CO 60, le FE 59, le CR 51, l'EU 152, le SC 46, et le NA 24.

Quand l'énergie des neutrons thermiques incidents varie de 0,02 à 0,03 eV, les variations relatives des valeurs des sections efficaces pour chacun des éléments précités sont respectivement :
- 20%, 7%, 10%, 40%, 10%, 3%. (HUGHES et al 1955). Une variation légère dans la thermalisation du flux incident se traduirait par des fluctuations non proportionnelles sur les % de chacun des composants précédents.
La non observation de ce phénomène est donc un contrôle très puissant de la thermalisation de notre flux.

Pour contrôler la valeur de nos sections efficaces, nous avons irradié des corps isotopiquement purs ou des étalons du type BCR_1 , W_1 ou, à défaut, des échantillons, qui sans être des étalons ont été mesurés par un grand nombre de laboratoires et par des méthodes diverses, comme les basaltes lunaires ou comme le set de céramiques médiévales proposé comme étalons naturels et dosé par 11 laboratoires différents. (LAHANIER et al 1972)

La compilation du rapport entre les valeurs obtenues et les valeurs littératures est, si l'on suppose tous les autres paramètres parfaitement connus, représentative du rapport entre la valeur vraie de la section efficace et la valeur adoptée au départ. Si ce rapport est différent de 1, et significatif du point de vue statistique (critère d'ABBE), on modifie la valeur de la section efficace.

Cette façon de procéder suppose, au préalable, une connaissance précise du schéma de désintégration. Aucune modification n'a été faite avant cette connaissance précise.

Le tableau 25 résume notre travail.

Remarque :

Notons que si l'on commet une erreur sur la valeur absolue du schéma de désintégration, erreur représentée par un facteur commun à chacune des transitions gamma envisagées, elle se répercute sur la valeur de la section efficace.

Il en résulte que les valeurs des sections efficaces ainsi obtenues ne sauraient être étudiées sans les valeurs des intensités de désintégration mentionnées en annexe.

Tableau 25

Isotope	Section efficace	SENTLE et al	Isotope	Section efficace	SENTLE et al
AG 108	35	68	ND 151	1,50	
AG 110M	4,30		NI 65	1,50	4,6
*AL 38	0,235	0,235	OS 191	3,90	15,3
AR 41	0,650		OS 193	1,60	
AS 76	4,80	4,50	PA 232	2,00	
AU 198	1,05	99,6	PD 103	4,80	8,0
*BA 131	10	1,10	PD 109	0,20	
BA 133	3,3		PD 111	0,20	
BA 135M	0,058		PR 142	12	11,3
BA 137M	0,007		PT 195M	0,09	
BA 139	0,00053		PT 197	0,90	
BR 80	9,10		PT 197M	0,05	
*BR 82	2,70	6,7	PT 199	4	9,6
*CA 47	0,730	0,43	RA 227	20	
CA 49	0,687		*RB 86	0,440	0,73
CD 107	1		RB 88	0,12	
CD 111M	0,10		RE 186	110	86
CD 115	1,10	3,62	RE 188	70	
CD 115M	0,14	3,62	RE 188M	1,30	
CD 117	1,40		RH 104M	11	156
CD 117M	0,70		RU 97	0,20	
CE 137	6,00		RU 103	1,40	2,56
CE 137M	0,60		RU 105	0,60	
*CE 141	0,655	0,730	S 37	0,14	0,512
CE 143			*SB 122	6	5,50
CL 38	0,43	33,2	*SB 124	3,68	
*CO 60	37,9	38	*SC 46	28,1	24
CO 60M	18		SE 75	63,8	
*CR 61	15,1	3,10	SE 81M	0,10	} 12,3
*CS 134	23,1	29	SE 80	0,50	
CS 134M	2,60		SI 31	0,11	0,160
CU 64	5,20	3,85	*SM 153	167	
CU 66	2,30		SM 155	5	5,84
DY 157	3		EU 155	5	
DY 159	100		SN 113	0,71	0,625
DY 165	840	929	SN 117M	0,0082	
ER 171	6	199	SN 123M	0,20	
*EU 152	4 880	4 360	SN 125	0,125	
EU 152M ₁	1 750		SN 125M	0,100	
EU 154	342		SR 85	0,800	
*FE 59	1,16	2,62	SR 85M	0,65	
GA 70	1,90		SR 87M	1,30	1,21
GA 72	4,65	3,00	SR 89	0,006	
GD 153	330	39 100	TA 182	101	19,1
GD 159	3,40		TA 182M	0,07	
GD 161	0,80		*TB 160	17,4	46
GE 75	0,30	2,45	TE 121	0,30	4,85
GE 77	0,10		TE 121M	2	
*HF 175	4 000		TE 123M	1	
HF 180M	0,340		TE 125M	40	
*HF 181	16	105	TE 127	0,9	
HG 197	880	372	TE 129	0,14	
HG 197M	125		TE 129M	0,017	
HG 203	440		TE 131	0,20	
HG 205	0,4		TE 131M	0,04	
HO 166	64	65	*TH 233	7,76	
I 128	6,40	6,6	TI 51	0,246	6,09
IN 114M	8		*TM 170	18	126
*IN 116M	154	198	U 239	0,59	
IR 192	300	460	*V 52	5,20	5,00
IR 194	130		W 181	20	19,1
*K 42	1,43	2,10	W 187	40	
KR 85	0,04		XE 133	0,45	
*LA 140	6,79	8,90	XE 133M	0,025	
*LU 177	8 810		Y 90M	0,001	1,31
LU 177M	345	133	*YB 169	3 100	
*MG 27	0,038	0,063	*YB 175	87,2	39
*MN 56	12,4	13,3	YB 177	2,4	
MO 99	0,2	2,7	*ZN 65	1,21	1,10
MO 101	0,2		*ZN 69M	0,93	
*NA 24	0,526	0,534	ZN 71	0,100	
NB 94M	1	1,16	ZN 71M	0,01	
*ND 147	1,53	52	*ZR 95	0,080	0,185
ND 149	4		ZR 97	0,05	
			NB 97	0,05	

4 - RENDEMENT DE LA DETECTION

Les mesures sont effectuées avec des détecteurs Ge (Li) qui présentent des caractéristiques différentes.

Il en résulte une loi différente de variation de l'efficacité avec l'énergie et les géométries de mesure pour chacun de nos détecteurs.

Dans chacune des conditions expérimentales, il nous faudra connaître de manière précise et à toute énergie le rendement de la détection, et ceci pour chaque géométrie de comptage.

Par définition, le rendement d'absorption total en fonction de l'énergie E est $\eta_T = f(E)$

$$\eta_T = \frac{\text{nombre de coups comptés}}{\text{nombre de coups tombant sur le détecteur}}$$

4.1 - Calcul théorique (Détecteur Planar)

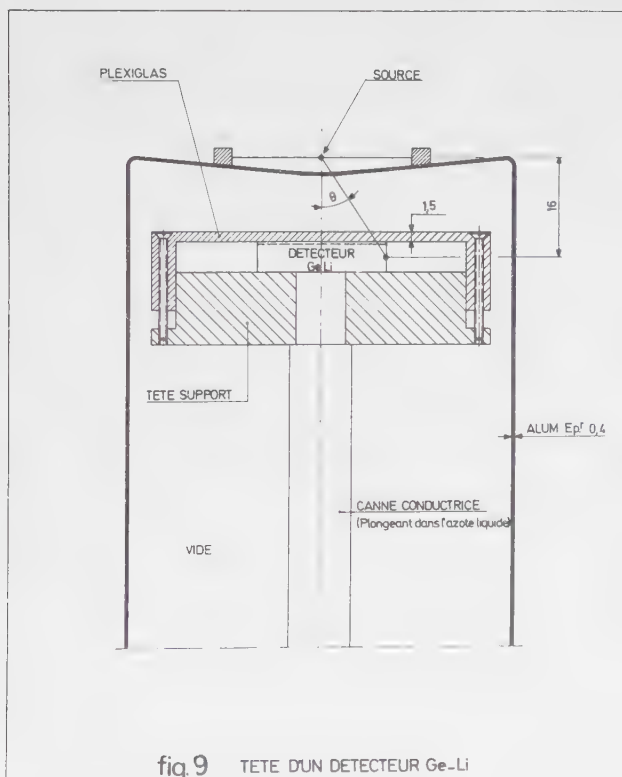


fig.9 TETE D'UN DETECTEUR Ge-Li

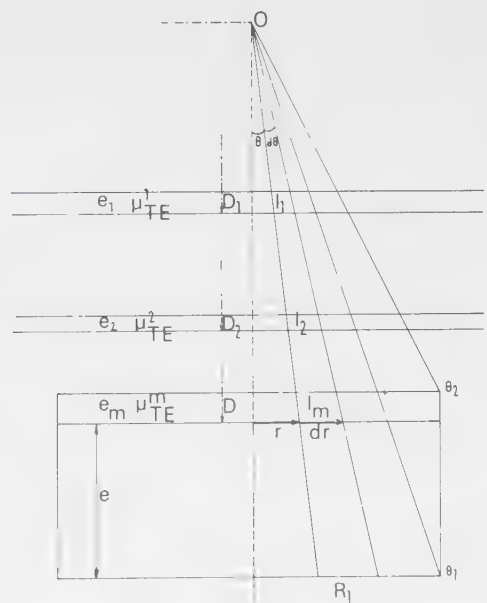


schéma théorique

Ce détecteur de géométrie cylindrique a un diamètre Φ et une épaisseur totale e, dont la "couche morte" supérieure est d'épaisseur e_m .
La distance entre la source, qui en première approximation est ponctuelle et le détecteur est D.
La précision après montage et refroidissement est contrôlée par radiographie X.

Le rendement d'absorption total est

$$\eta_T = \frac{\text{nombre de coups comptés}}{\text{nombre de photons tombant sur le détecteur}}$$

Nous avons l'absorption liée aux différentes fenêtres interposées sur le trajet (Aluminium, plexiglass, zone morte) et l'absorption liée à la zone sensible du détecteur

Potons

$$\mu_{TE} = \mu_E \cdot P_m \cdot \mu_E^c \cdot \mu_E^m$$

μ_{TE}	coefficient d'absorption totale	} $P_{0,1}$ n_i énergie donnée et
μ_{TE}^c	coefficient d'absorption par effet photoélectrique	
μ_{TE}^c	coefficient d'absorption par effet Compton	
μ_{TE}^m	coefficient d'absorption par effet matérialisation	

1ère région $0 < \theta < \theta_1$ $0 < r < \frac{R_1 D}{D+e}$ $\theta_1 = \arctg \frac{R_1}{D+e}$

Entre θ et $\theta + d\theta$, c'est-à-dire entre r et $r + dr$, la proportion de photons d'énergie E traversant pour atteindre la face sensible du détecteur est :

$$\sum_i \mu_{TE}^L l_i$$
$$\frac{1}{4\pi} e^{-\mu_{TE}^L l_i} d\omega \quad i = 1, 2, m.$$

$$d\omega = \frac{2\pi \cdot D}{(r^2 + D^2)^{3/2}} dr.$$

$$l_i = e_i \frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D}$$

Donc, entre la face sensible du détecteur et la face arrière du détecteur ; la proportion absorbée est :

$$1 - e^{-\mu_{TE}^e \frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D}} \cdot e$$

Dans cette zone le rendement total théorique est :

$$\frac{1}{4\pi} \int_0^{\frac{R_1 D}{D+e}} e^{-\frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D} \left[\mu_{TE}^m e_m + \mu_{TE}^1 e_1 + \mu_{TE}^2 e_2 \right]} \left[1 - e^{-\mu_{TE}^e \frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D}} \right] \frac{2\pi D}{(r^2 + D^2)^{3/2}} dr$$

2ème région $\theta_1 < \theta < \theta_2$ $\frac{R_1 D}{D+e} < r < R_1$

Le rendement est alors

$$\frac{1}{4\pi} \int_{\frac{R_1 D}{D+e}}^{R_1} e^{-\frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D} \left[\mu_{TE}^m e_m + \mu_{TE}^2 e_1 + \mu_{TE}^2 e_2 \right]} \times \left[1 - e^{-\mu_{TE}^e \frac{(r^2 + D^2)^{1/2}}{D} \left[\frac{D+e}{D} - \frac{R_1}{r} \right]} \right] \times \frac{2\pi D}{(r^2 + D^2)^{3/2}} dr$$

Il n'est pas suffisant, pour obtenir le rendement photoélectrique, de remplacer dans les formules précédentes μ par μ_{ph} . Il existe en effet une fraction des photons Compton qui va produire un effet photoélectrique.

Cet effet photoélectrique, ajouté à l'énergie déjà donnée aux électrons par le photon gamma initial, va déterminer un signal identique à celui qui correspond à une interaction photoélectrique directe.

Soit une tranche d'énergie dE , et un nombre de photons Compton dN .

A la tranche de Compton dN correspond un rendement photoélectrique η_{pho}

Le rendement photoélectrique Compton se calcule par l'intégrale

$$\int_0^{E_{max}} \frac{dN}{dE} \eta_{pho} \cdot dE$$

on calcule $\int_0^{E_{max}} \frac{dN}{dE} \cdot dE$ à partir des données sur les sections efficaces de diffusion Compton.

Cependant, il est impossible de déterminer le parcours moyen dans la région désertée du Ge, car l'émission a lieu dans toutes les directions.

Enfin, la répartition spatiale est fonction de l'énergie du photon, incident.

L'incidence précédente, en pratique, est prépondérante dès que $E_\gamma > 200 \text{ KeV}$.

Le calcul théorique permet d'obtenir la valeur du rendement à 10% près environ, dans la gamme d'énergie 0 - 3 Mev (AUBIN et Al 1969, GRIFFITHS 1971). Cette précision est insuffisante.

Nous déterminons donc le rendement de la détection de façon expérimentale.

On emploie habituellement les sources calibrées de l'AIEA, dont on connaît l'activité spécifique et le schéma d'émission gamma (Tableau 26)

Tableau 26

Energie en keV	Isotope	Période adoptée	Activité de la source
59,6	Am-241	458 ans	10,27 Ci
122	Co-57	270 jours	11,03 Ci
136,4	Co-57	270 jours	11,03 Ci
279,1	Hg-203	46,7 jours	26,18 Ci
662	Cs-137	26,6 ans	10,61 Ci
840	Mn-54	291 jours	10,57 Ci
908	Y-88	104 jours	10,39 Ci
1 850	Y-88	104 jours	10,39 Ci
1 173	Co-60	5,24 ans	10,67 Ci
1 277	Na-22	2,6 ans	10,47 Ci
1 332,5	Co-60	5,24 ans	10,67 Ci

Celles-ci sont complétées ou remplacées par d'autres éléments. L. J. JARDINE (JARDINE 1971) propose le Ta 182 et le Hf 180 m avec l'utilisation d'un set de sources A.I.E.A.

Le rendement photoélectrique ainsi obtenu présente une précision de 3% dans la zone 100 - 1300 KeV et de 4% dans la zone 1300 KeV - 2800 KeV.

R. J. GEHRKE (GEHRKE et al 1971) propose le Se 75, le Br 82 et Co 56 qui se recoupent dans la zone 90 à 3500 KeV et conduisent à une précision de 6% dans la zone 90, 2800 KeV et de 15% dans la zone 2800, 3500 KeV.

4.2 - Détermination expérimentale

Nous utilisons comme source de calibration un minerai d'uranium (ROBERT 1968), dont les avantages sont :

- répartition régulière dans la bande d'énergie 46,5 KeV à 2447 KeV,
- valeur numérique des émissions non indépendantes, car ces corps sont issus d'une même famille radioactive constituée par les deux descendants du Ra 226, qui sont le 214 Pb (Ra B) et le 214 Bi (Ra C),
- stabilité, par suite d'une grande période radioactive, qui implique l'équilibre des constituants, car le minerai est pris à l'état brut.

Cependant, il est nécessaire d'utiliser des étalons secondaires pour amener ces valeurs relatives à des valeurs absolues et pour déterminer les valeurs du rendement au-delà de 2500 KeV.

D'autre part, en dessous de 80 KeV, il existe des phénomènes d'autoabsorption importants qui nécessitent de prendre en compte la densité du matériau, ce que l'on ne fait pas. La réponse consiste à ne pas considérer les informations quantitatives issues des transitions gamma d'énergie inférieure à 80 KeV.

Il faudrait aussi être certain que les variations des paramètres expérimentaux, introduits par des variations importantes en activité, n'aboutissent pas à des modifications de rendement.

La réponse expérimentale consiste à travailler sans temps mort, bien qu'il existe des formules de correction de temps mort. (WIERNIK 1971). Enfin, il faut distinguer parmi les pics, les pics dus à des coïncidences électro-niques fortuites ou à des événements nucléaires en coïncidence.

Le grand nombre de raies peut être aussi un inconvénient, sauf si du point de vue expérimental :

- la mesure présente une excellente résolution,
- si l'on est capable de lire convenablement le spectre, que la mesure soit belle ou non.

La courbe suivante, figure 8 reproduit la comparaison entre nos résultats et ceux obtenus avec les sources A.I.E.A. La précision obtenue sur le rendement est de 2% entre 80 KeV et 1400 KeV, de 3% entre 1400 KeV et 2400 KeV et de 15% au-delà de 2400 KeV.

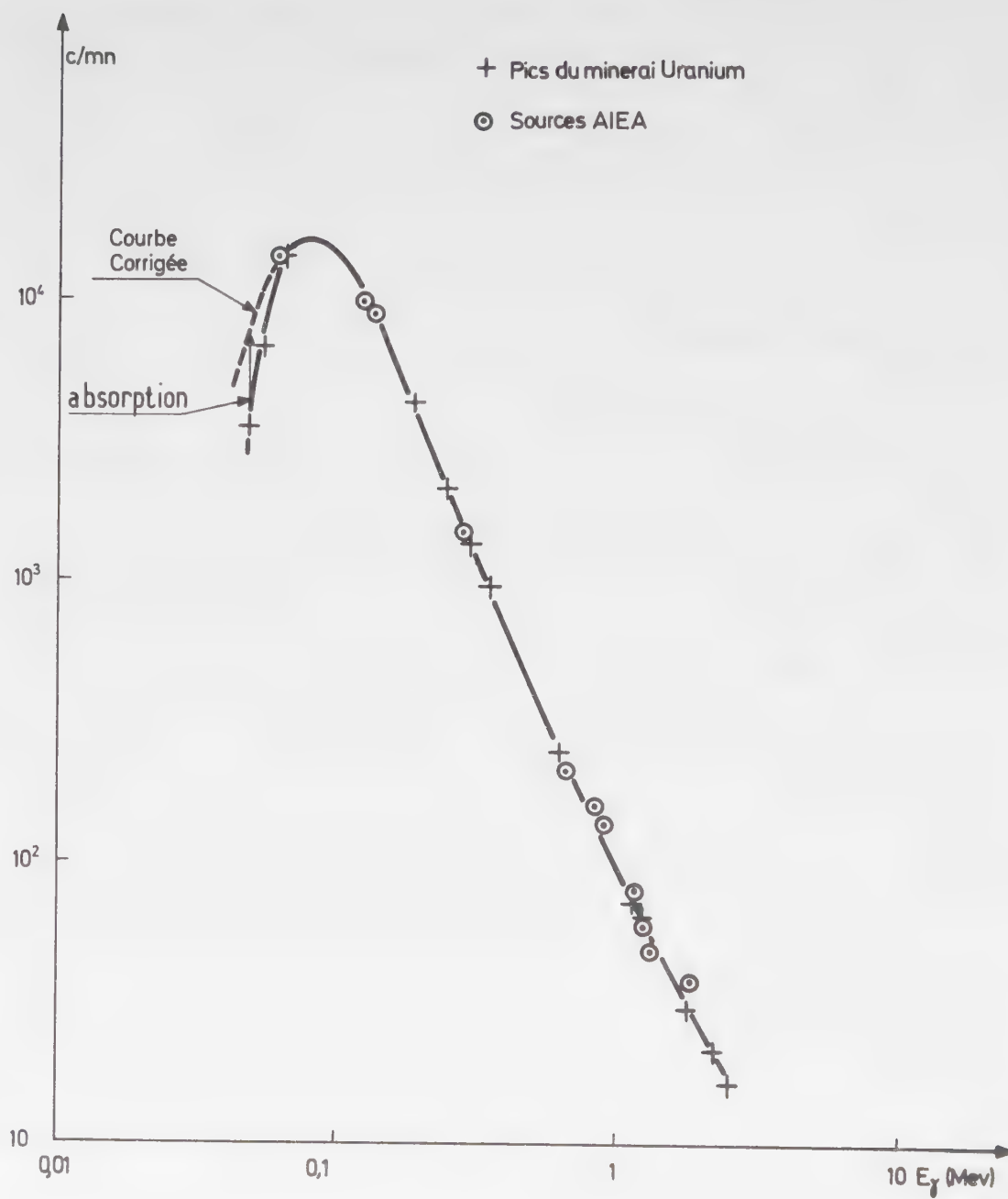


Fig. 8 : Comparaison entre la méthode des sources A.I.E.A. et celle du minerai d'uranium pour déterminer le rendement de la détection

CHAPITRE 4

CONCLUSIONS SUR LA METHODE MONOSTANDARD

L'étude exhaustive d'une méthode d'analyse impose de préciser la valeur de sa justesse et de sa reproductibilité.

1 - JUSTESSE

La justesse est définie comme l'étroitesse de l'accord entre la valeur vraie et la moyenne des résultats. Pour définir cette dernière, on peut appliquer la formule qui nous permet de calculer la quantité d'un élément au sein de l'échantillon à analyser (voir chapitre 1), et d'évaluer l'erreur commise sur chacun des paramètres de cette formule :

$$\text{en ppm} = 1,92 \times 10^{-6} \frac{A}{\alpha \delta} \times \frac{\Delta N_1}{R_1 S_1 Q} \times \frac{\lambda_1}{\Phi (1 - e^{-\lambda_1 \theta}) e^{-\lambda_1 \tau} (e^{\lambda_1 \Delta t} - e^{-\lambda_1 \Delta t})}$$

Nous avons supposé que la masse atomique A , la constante de radioactivité λ_1 , l'abondance isotopique α et les différents paramètres temps-durée de l'irradiation, durée séparant la fin de l'irradiation de l'époque moitié de la mesure, durée de la mesure - n'étaient pas entachés d'erreur.

L'erreur de pesée est aussi négligée.

Notre processus expérimental, pour déterminer la section efficace et les différentes intensités de désintégrations gamma, ou plus exactement le produit de ces deux quantités, à travers des échantillons aussi variés que possible, et dans des conditions expérimentales aussi différentes que possible, nous affranchit des erreurs commises sur le rendement de la détection et sur la détermination du flux ; ce processus nous conduit donc à une valeur du produit connue, avec autant de précision que la fluctuation statistique sur l'activité, c'est à dire à $\frac{2\sqrt{N}}{N}$, si N est le nombre d'impulsions observées, et ceci dans la probabilité de 95%.

L'erreur commise sur la valeur du produit de la section efficace par l'intensité de désintégration est de l'ordre de 1%.

En conclusion, nous dirons que l'erreur sur le résultat d'une mesure est égale à la somme des erreurs commises sur le rendement de la détection (de l'ordre de 2%), sur le flux (de l'ordre de 2,5%), sur la valeur du produit de la section efficace par l'intensité de désintégration (de l'ordre de 1%) et sur la fluctuation statistique de l'activité.

$$\text{Soit : } 5,5\% + \frac{2\sqrt{N}}{N}$$

Dans les problèmes que nous avons abordés en tenant compte de l'erreur sur le résultat de la mesure, (chapitre I et III) les échantillons ont été irradiés dans un même flux de neutrons. Les compilations relatives des résultats font disparaître de l'ensemble des erreurs, l'erreur commise sur le flux*.

Nous avons aussi défini la valeur de la justesse d'un point de vue expérimental, car la formule précédente ne tient pas compte des interférences éventuelles entre différents pics.

Pour conclure sur la justesse de la méthode monostandard, il aurait fallu connaître parfaitement un standard multi-éléments. Nous ne disposons pas actuellement de standard de cette qualité. Les mieux connus, comme les standards basalte BCR₁ ou diabase W₁ dosés par quantité de laboratoires suivant des méthodes variées, pendant 10 ans, n'autorisent les auteurs (Flanagan 1969, Fleischer 1969) qu'à recommander les valeurs à choisir. C'est pourquoi, pour définir la justesse de la méthode monostandard, nous avons été contraints de mesurer un des 2 standards W₁ en utilisant comme moniteur de flux le standard BCR₁, et en conséquence, de comparer les résultats obtenus avec ceux de la littérature (Fleischer 1969).

Cette justesse n'est donc définie que relativement aux valeurs recommandées pour W₁ et BCR₁.

Le tableau 27 représente les rapports entre la valeur calculée et la valeur proposée pour 19 échantillons W₁, le flux ayant été déterminé par le standard BCR₁. L'étude statistique des valeurs obtenues fait l'objet du tableau 28.

L'estimation de la moyenne, avec un intervalle de confiance de 0,95, est du même ordre que l'erreur calculée précédemment. Ainsi la contribution liée aux interférences entre les différents pics est comprise dans l'erreur liée aux différents paramètres précités.

TABLEAU 27

		470 1-6	489 16-21	463 12-19	521 18-20	447 6-10	428 1-4	434 5-8	571 18-20	476 1-6	633 15-19	636 4-7	619 1-3	619 4-6	614 7-9	614 16-18	612 1-3	612 15-16	610 4-6	610 10-12
Calcium	7,84%			0,98			1,02 0,99	1,00					0,98	1,07		0,98 0,93	1,07	0,96	0,98 1,05	0,88
Cérium	23,4	0,94	0,88	0,92		0,98	0,96	0,99		0,94		0,89	0,88	1,11					1,29	
Cobalt	45	1,01	1,02	0,97	0,95	1,04	0,99	1,02	0,95	1,01	1,03	1,11	1,09	0,98	0,98	1,02	0,99	1,02	0,91	0,93
Chrome	120	0,98	1,00	0,99		1,06	1,03	1,03		0,98	0,91	1,07	1,06	1,00	0,93	0,97	0,96	1,02	0,96	1,00
Césium	1,0	0,98			1,04				1,04	0,98	0,86									
Europium	1,11	0,96	0,96	0,94	0,96	1,00	1,08	1,05	0,96	0,96	1,10	0,88	1,10	0,99	1,12	1,13	1,00	1,12		0,98
Fer	7,81%	1,01	1,01	0,97		1,04	0,99	1,02		1,01	1,04	1,03	1,11	0,99	1,00	1,08	1,01	1,04	0,97	0,96
Hafnium	2,50	0,88	0,88	0,92		0,97		0,97		0,88	0,78	0,92	0,97	1,36		1,34	1,01		1,12	
Potassium	0,54%																			
Lanthane	11						0,93						1,06	1,02	1,06	1,09	0,92	1,05	1,03	1,00
Lutétium	310 ppb			0,87			1,05	0,93						1,05		1,01	0,96	1,02	1,00	0,96
Sodium	1,60%														1,03	1,00			0,91	0,94
Néodyme	12,2			1,05			0,83	1,09					1,02	0,81		1,09				
Antimoine	1,1	0,93								0,93						0,94				
Scandium	34	0,97	0,97	0,98	0,74	1,05	0,99	1,01	0,94	0,97	1,03	1,11	1,17	1,00	1,00	1,08	1,00	1,05	0,99	0,99
Terbium	570 ppb	1,06	0,96	1,12		1,16		1,13		1,06		0,95				0,82				
Thorium	2,2	1,00	1,18	1,11		0,90	0,99	1,07		1,00	1,45	1,23	0,95	0,91	0,80		0,66	0,89		0,95
Thulium	300 ppb			1,10		1,05														
Ytterbium	2,08	0,85	0,89	1,12		1,21	1,06	1,08		0,85		1,00	1,06	1,06		0,97	0,95	0,81	0,75	0,76

RAPPORT ENTRE LES VALEURS OBTENUES ET LES VALEURS LITTÉRATURES POUR LE STANDARD W₁

* Signalons que suivant ce principe, l'erreur commise sur le rendement de la détection est l'erreur relative d'un détecteur vis à vis d'un autre et se chiffre à 1%.

Tableau 28

	Moyenne du rapport	Ecart type	Estimation de la moyenne (intervalle de confiance 0,95)
Ca 47	1,00	4×10^{-2}	$1,00 \pm 0,3$
Ce 141	0,98	11×10^{-2}	$0,98 \pm 0,07$
Co 60	1,00	$4,8 \times 10^{-12}$	$1,00 \pm 0,02$
Cr 51	1,00	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,00 \pm 0,02$
Cs 134	0,98	$6,6 \times 10^{-2}$	$0,98 \pm 0,08$
Eu 152	1,01	$7,4 \times 10^{-2}$	$1,01 \pm 0,04$
Hf 181	1,00	$15,3 \times 10^{-2}$	$1,00 \pm 0,09$
La 140	1,02	$6,5 \times 10^{-2}$	$1,02 \pm 0,05$
Lu 177	0,98	$5,4 \times 10^{-2}$	$0,98 \pm 0,04$
Na 24	0,97	$4,8 \times 10^{-2}$	$0,97 \pm 0,08$
Nd 147	0,98	$11,7 \times 10^{-2}$	$0,98 \pm 0,12$
Sc 46	1,01	$4,9 \times 10^{-2}$	$1,01 \pm 0,02$
Tb 160	1,03	$10,7 \times 10^{-2}$	$1,03 \pm 0,09$
Pa 233	1,00	18×10^{-2}	$1,00 \pm 0,10$
Yb 169	0,96	12×10^{-2}	$0,96 \pm 0,07$

Analyse statistique de la justesse de la méthode monostandard pour les 15 éléments Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Eu, Hf, La, Lu, Na, Nd, Sc, Tb, Pa et Yb.

2 - REPRODUCTIBILITE

La reproductibilité est l'étroitesse de l'accord entre les valeurs expérimentales obtenues au cours d'un ensemble d'expériences menées dans des conditions déterminées.

Nous distinguerons trois types de reproductibilité :

- reproductibilité dans l'espace des énergies,
- reproductibilité dans l'espace des isotopes,
- reproductibilité dans l'espace des temps.

2.1 - Reproductibilité dans l'espace des énergies

Le problème est traité de façon graphique.

Nous traçons sur un même graphe les valeurs de la teneur d'un élément vues à travers ses différentes raies de désintégration gamma, effectivement observées après l'irradiation, et ceci pour des échantillons aussi variés que possible. (basaltes lunaires, céramiques archéologiques, nodule de manganèse, basaltes terrestres continentaux, diabase, sédiments lacustres, calcites, zircons.)

Cette teneur est rapportée à la teneur issue de la raie fondamentale. L'erreur est estimée suivant la méthode développée au paragraphe précédent.

Nous avons ainsi examiné les principaux isotopes rencontrés dans notre céramique après irradiation. (Fig. 10 à 27).

L'origine de la dispersion dans l'espace des énergies, provient essentiellement des interférences possibles entre plusieurs pics voisins issus de radioisotopes différents (voir 2ème partie, chapitre II).

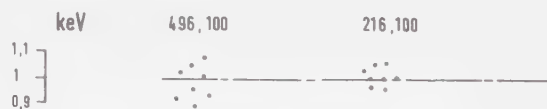


Fig. 10 - ¹³¹Ba



Fig. 11 - ⁴⁷Ca ⁴⁷Sc



Fig. 12 - ¹³⁴Cs



Fig. 13 - ^{60}Co

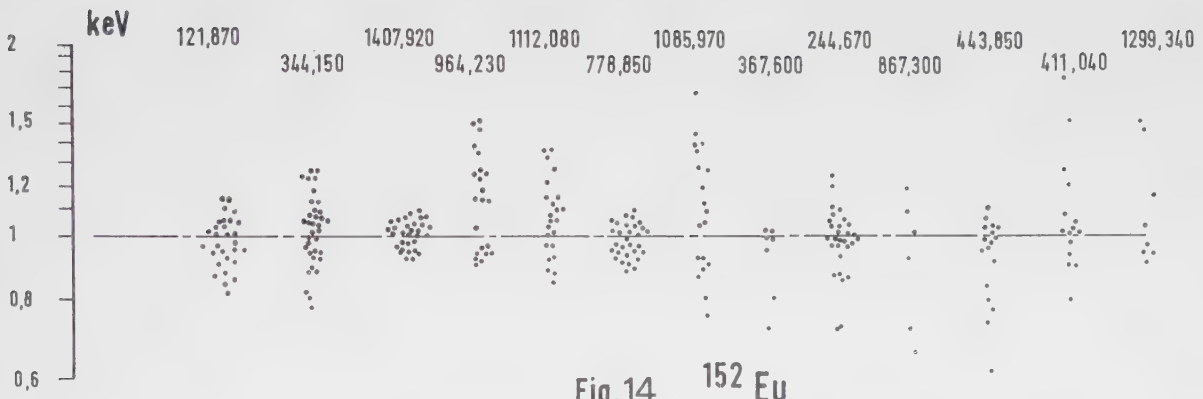


Fig. 14 - ^{152}Eu

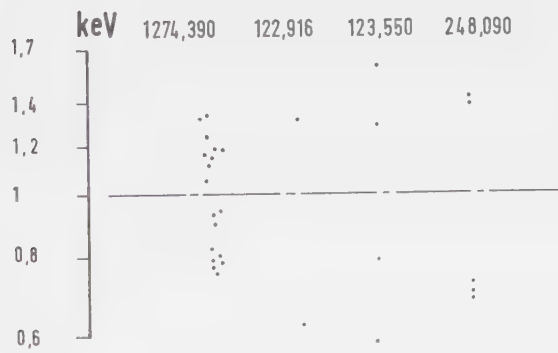


Fig. 15 - ^{154}Eu

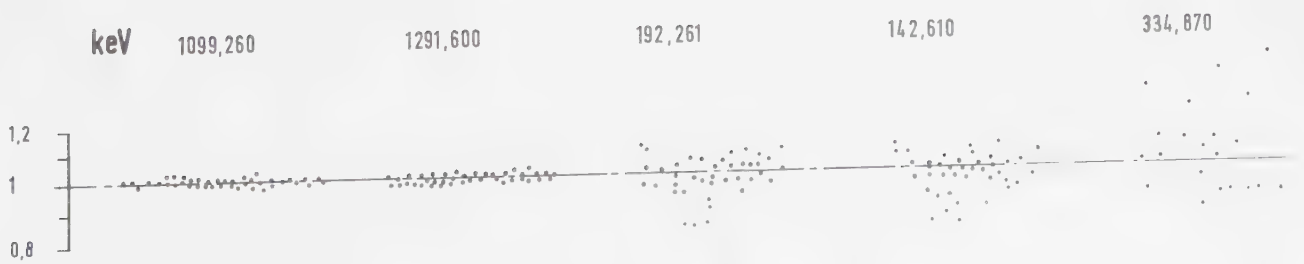


Fig. 16 - ^{59}Fe

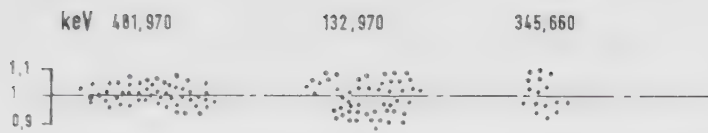


Fig.17 - ^{181}Hf

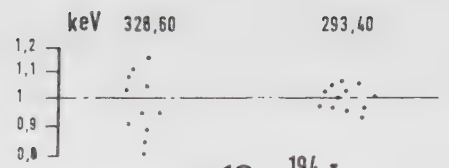


Fig.18 - ^{194}Ir

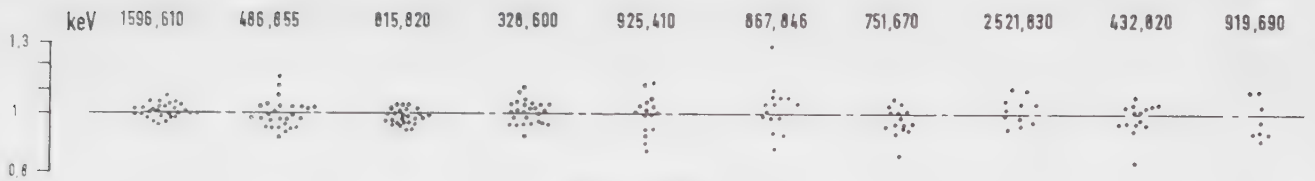


Fig.19 - ^{140}La

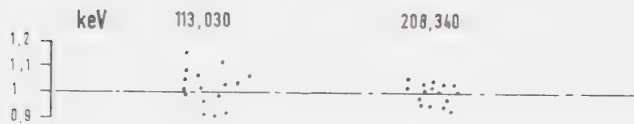


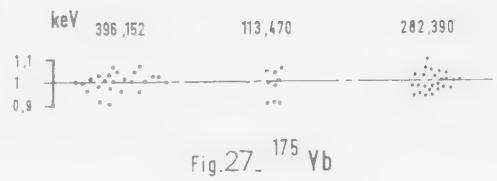
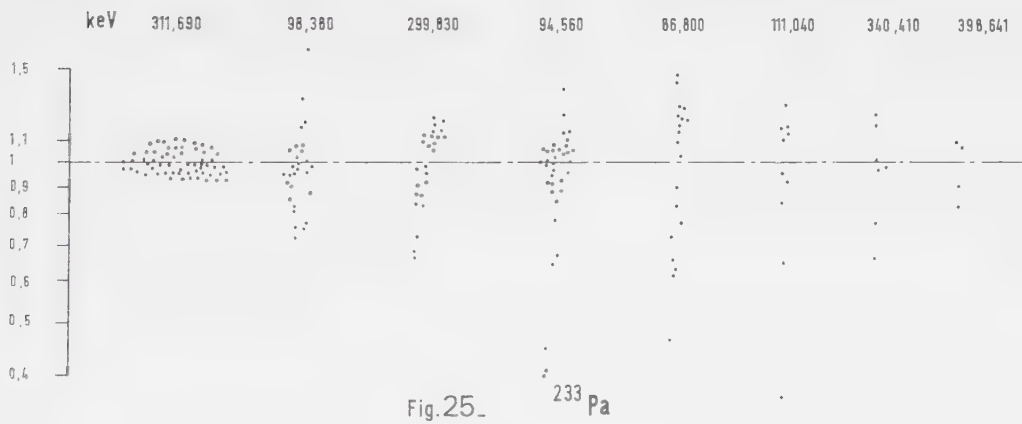
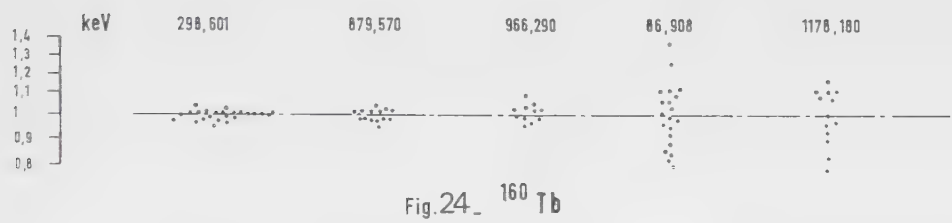
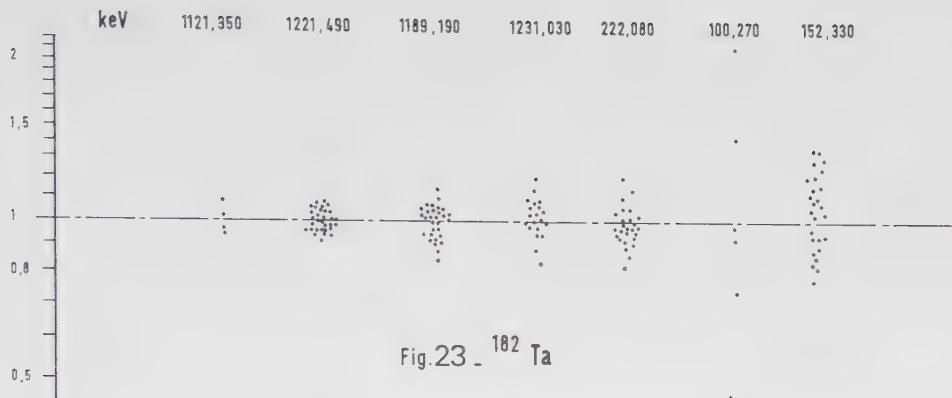
Fig.20 - ^{177}Lu



Fig.21 - ^{46}Sc



Fig.22 - ^{24}Na



2.2 - Reproductibilité dans l'espace des isotopes

Nous ne ferons état que d'un seul exemple : celui de l'Ytterbium 169 et de l'Ytterbium 175.

Tableau 29

Bordereau	YB (169) (ppm)	YB (175) (ppm)
501/ 8-13	$0,96 \pm 0,08$	$0,77 \pm 0,02$
506/19-21	$0,74 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,04$
558/16-21	$2,7 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,3$
559/ 1- 6	$2,7 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,5$
559/ 7-12	$1,9 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$
560/18-21	$2,8 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,2$
594/ 5- 7	$4,9 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,6$
594/11-13	$4,6 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,3$
597/ 4- 6	$4,5 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$
597/ 7- 9	$4,8 \pm 0,2$	$5,2 \pm 0,8$
597/10-12	$5,2 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$
597/13-15	$5,1 \pm 0,2$	$4,8 \pm 0,2$
597/16-18	$3,9 \pm 0,2$	$4,2 \pm 0,3$
599/ 1- 3	$3,7 \pm 0,3$	$3,9 \pm 0,6$
599/ 4- 6	$4,9 \pm 0,3$	$5,1 \pm 0,3$
599/10-12	$4,2 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,3$
599/13-18	$3,4 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,2$

La reproductibilité dans l'espace des isotopes est compatible avec l'erreur sur le résultat de la mesure, ce qui signifie que l'incertitude sur la section efficace n'a pas plus d'influence sur l'erreur que les incertitudes sur le rendement de la détection et sur la fluctuation statistique de l'activité.

Les cas de l'antimoine 122 et de l'antimoine 124, de l'Hafnium 175 et de l'Hafnium 180, du Zirconium 95 et du Zirconium 97 sont comparables.

2.3 - Reproductibilité dans le temps

L'exemple choisi est extrait de l'étude de cinq céramiques médiévales notées F, G, H, J, K, (PHILIPPOT, DELCROIX 1972).

Nous avons analysé la reproductibilité dans le temps à 2, 5, 15, 40, 60, 230 et 380 jours.

Cette reproductibilité est encore compatible avec l'erreur sur le résultat de la mesure.

Il s'en suit que les incertitudes sur les paramètres physiques (la période, la durée de l'irradiation) et la reproductibilité des conditions de mesures n'ont pas plus d'influence sur l'erreur que les incertitudes sur le rendement de la détection et sur la fluctuation statistique de l'activité.

Tableau 30 *

en jours	2	5	15-18
F		147 ± 7	200 ± 15
G	188 ± 10	197 ± 8	145 ± 15
H		39 ± 3	
J		25 ± 3	
K		55 ± 4	

Au [Au 198] p.p.b

Tableau 31

en jours	2	5
F	$7,8 \pm 0,4$	$8,4 \pm 0,4$
G	$8,4 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,4$
H	$5,3 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$
J	$6,2 \pm 0,3$	$5,9 \pm 0,3$
K	$7,2 \pm 0,4$	$7,0 \pm 0,5$

As [As 76]

Tableau 32

en jours	5	15 - 18
F%	$0,12 \pm 0,02$	$0,11 \pm 0,01$
G	770 ± 30	830 ± 60
H	$0,12 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,02$
J	740 ± 30	650 ± 150
K%		

Ba [Ba 131]

Tableau 33

en jours	15-18	40-43	55-60	224
F	193 ± 7	196 ± 8	183 ± 7	160 ± 10
G	65 ± 3	65 ± 4	67 ± 3	53 ± 7
H	162 ± 6	154 ± 6	152 ± 6	-
J	94 ± 4	94 ± 5	88 ± 3	-
K	42 ± 2	38 ± 2	41 ± 3	-

Ce [Ce 141]

Tableau 34

en jours	15-18	40-43	55-60	224 à 380
F	$13,2 \pm 0,6$	12 ± 1	$12,2 \pm 0,4$	$12,8 \pm 1$
G	$4,2 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,4$	$4,7 \pm 0,5$
H	$25,5 \pm 1$	24 ± 1	$23,5 \pm 1$	$25,7 \pm 1,3$
J	$6,6 \pm 0,6$	$6,3 \pm 0,3$	$6,1 \pm 0,3$	$6,8 \pm 0,5$
K	$3,6 \pm 0,3$	$3,6 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,2$

Co [Co 60]

Tableau 35

en jours	5	15-18	40-43	55-60
F	70 ± 2	75 ± 4	67 ± 5	68 ± 4
G	63 ± 3	68 ± 4	73 ± 5	74 ± 4
H	80 ± 6	74 ± 4	75 ± 5	71 ± 4
J	$87,5 \pm 3$	$85,5 \pm 4,5$	$84,5 \pm 5$	$86,5 \pm 4$
K	75 ± 5	79 ± 5	74 ± 4	82 ± 5

Cr [Cr 51]

Tableau 36

en jours	2	5
F	160 ± 10	171 ± 9
G	59 ± 2	57 ± 4
H	55 ± 3	53 ± 4
J	112 ± 8	123 ± 7
K		

Cu [Cu 64]

Tableau 37

en jours	15-18	40-43	55-60	224 à 380
F	$2,1 \pm 0,5$	$2,1 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,3$	$2 \pm 0,2$
G	$2,2 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	$1 \pm 0,06$
H	$3,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,2$
J	$1,4 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,1$
K _{ppb}	850 ± 230	510 ± 40	530 ± 30	504 ± 60

Eu [Eu 152]

* Les résultats sont exprimés en p.p.m sauf indication

Tableau 38

en jours	5	15-18	40-43	55-60
F	4,9 $\pm$ 0,2	5,1 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,2	4,9 $\pm$ 0,2
G	1,2 $\pm$ 0,2	1,3 $\pm$ 0,2	1,2 $\pm$ 0,1	1,22 $\pm$ 0,06
H	1,7 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1
J	3,3 $\pm$ 0,15	3,45 $\pm$ 0,20	3,4 $\pm$ 0,2	3,2 $\pm$ 0,2
K	1,8 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,1	1,7 $\pm$ 0,2	1,7 $\pm$ 0,2

Fe [Fe 59] %

Tableau 39

en jours	2	5
F	26 $\pm$ 8	21,5 $\pm$ 2
G	22 $\pm$ 4	23 $\pm$ 1
H	21 $\pm$ 4	17 $\pm$ 1,5
J	31 $\pm$ 5	-
K	23 $\pm$ 4	20 $\pm$ 2

Ga [Ga 72]

Tableau 40

en jours	5	15-18	40-43	56-60	224
F	10,8 $\pm$ 0,6	8 $\pm$ 1,5	9 $\pm$ 1,5	8 $\pm$ 2	9,5 $\pm$ 0,7
G	6 $\pm$ 1	6 $\pm$ 2	5,9 $\pm$ 0,3	5 $\pm$ 1,5	5,7 $\pm$ 0,6
H	-	8 $\pm$ 1,5	7,5 $\pm$ 1,5	6 $\pm$ 2	-
J	-	9,2 $\pm$ 0,3	9,3 $\pm$ 0,3	8,5 $\pm$ 1	-
K	-	5,6 $\pm$ 0,7	5,0 $\pm$ 0,6	5,7 $\pm$ 0,3	-

Hf [Hf 181]

Tableau 41

en jours	2	5
F	3,4 $\pm$ 0,2	3,4 $\pm$ 0,2
G	2,3 $\pm$ 0,1	2,2 $\pm$ 0,1
H	1,7 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,1
J	1,6 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,1
K	1,5 $\pm$ 0,1	1,5 $\pm$ 0,1

K [K 42] %

Tableau 42

en jours	2	5	15-18
F	108 $\pm$ 5	118 $\pm$ 6	120 $\pm$ 10
G	47 $\pm$ 2	46 $\pm$ 2	47 $\pm$ 4
H	98 $\pm$ 2	96 $\pm$ 3	-
J	50 $\pm$ 3	53 $\pm$ 1,5	-
K	30 $\pm$ 2	30,5 $\pm$ 1,5	29 $\pm$ 6

La [La 140]

Tableau 43

en jours	5	15-18
F	410 $\pm$ 40	470 $\pm$ 25
G	440 $\pm$ 50	520 $\pm$ 80
H	270 $\pm$ 20	250 $\pm$ 20
J	330 $\pm$ 20	470 $\pm$ 135
K	920 $\pm$ 45	950 $\pm$ 40

Lu [Lu 177] p.p.b

Tableau 44

en jours	2	5
F	0,60±0,06	0,60±0,08
G	0,19±0,01	0,18±0,01
H	0,22±0,04	0,21±0,02
J	0,28±0,02	0,28±0,05
K	-	-

Na [Na 24] %

Tableau 45

en jours	5	15-18	40-43	55-60	224 à 380
F	18,2±0,6	18,8±0,7	18,4±0,6	17,7±0,6	18,1±0,8
G	16,3±0,5	16,7±0,7	17 ±0,6	16,4±0,6	17 ±2
H	14,5±0,6	15,4±0,5	15 ±0,5	14,5±0,5	14,4±0,6
J	14,8±0,5	15,1±0,5	15,1±0,5	14,1±0,7	14,9±0,8
K	8,1±0,3	7,7±0,3	8 ±0,3	8,2±0,4	8,1±0,5

Sc [Sc 46]

Tableau 46

en jours	5	15-18	40-43	55-60
F	41 ± 2	39 ± 2	43 ± 4	42 ± 3
G	13,2 ± 0,6	22 ± 9	19,9 ± 0,8	13,5 ± 1
H	18,8 ± 0,8	13 ± 6	16 ± 5	16 ± 3
J	11,7 ± 0,5	14 ± 2	25 ± 15	20 ± 10
K	12,3 ± 0,7	12,1 ± 1	12,4 ± 0,7	13,1 ± 0,8

Th [Pa 233]

Tableau 47

en jours	5	15-16	40-43	55-60
F	-	2,5 ± 0,4	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2
G	2,3 ± 0,1	2,8 ± 0,6	2,8 ± 0,5	1,9 ± 0,3
H	15 ± 10	5,2 ± 0,2	5,3 ± 0,2	4,8 ± 0,3
J	3,1 ± 0,1	3,4 ± 0,4	3,0 ± 0,1	3,2 ± 0,3
K	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,3	1,7 ± 0,2	1,9 ± 0,4

Yb [Yb 169]

DEUXIÈME PARTIE

DÉFINITION D'UNE CÉRAMIQUE ARCHÉOLOGIQUE

La radioactivation neutronique, neutrons thermiques, s'est imposée pour caractériser les éléments mineurs et traces des céramiques archéologiques (EMOTO 1956, SAYRE 1957, EMELEUS 1958, PERLMAN 1967, ASPINALL 1968, MEYERS 1968, PERLMAN 1969, HARBOTTLE 1970, SAYRE 1971). Les raisons de ce succès tiennent d'une part à la nature même de cette méthode d'une extrême sensibilité et d'autre part à l'impératif de non destructivité qui tend à réduire au maximum la quantité de matière prélevée.

C'est ce second aspect qui nécessite de "définir géochimiquement" une poterie. N'est-il pas en effet indispensable d'établir le lien entre un prélèvement quelconque et l'ensemble de la poterie avant d'envisager la comparaison de poteries entre-elles ? Pour que cette comparaison soit pertinente, n'est-il pas moins indispensable de chiffrer la dispersion géochimique d'une poterie, dont l'une des origines est la migration de certains éléments lors de sa fabrication, lors de son utilisation ou lors de sa conservation dans l'environnement archéologique ?

En sélectionnant une poterie trouvée dans un four de potier, le problème des migrations liées à l'utilisation est hors de question.

La recherche de la dispersion géochimique nécessitait bien au préalable l'examen complet de la méthode d'analyse employée, dans le but de s'assurer que les différences quantitatives constatées gardaient un sens face aux erreurs expérimentales.

CHAPITRE 1

CONDITIONS EXPERIMENTALES

Les échantillons de céramique ont été prélevés avec un grattoir composé d'un tube de quartz de 2 mm de diamètre.

Les figures 28 et 29 précisent la position et le poids de chacun des prélèvements.

Les prélèvements ont été irradiés dans une capsule de polyéthylène, dans un des canaux du réacteur EL 3 du Centre de Recherches de Saclay, pendant 30 minutes, dans un flux de neutrons extrêmement bien thermalisé de $9,55 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2/\text{s}$.

La vérification de la thermalisation du flux et de son isotropie ont été réalisées en irradiant un standard BCR 1 à chacune des extrémités de nos échantillons.

Le choix du temps d'irradiation repose sur l'étude des conditions optimales de l'irradiation, telles qu'elles sont définies par FEDEROFF (FEDEROFF 1972) et confirmées lors d'une étude précédente¹(DELCROIX - PHILIPPOT 1972).

Les capsules d'irradiation, apportent leur propre contribution, (tableau 48). Nous avons transféré nos échantillons dans des capsules vierges.

Tableau 48

Au 198	$53 \pm 5 \text{ ppb}$
Cu 64	$2,0 \pm 0,2 \text{ ppm}$
Co 60	$175 \pm 66 \text{ ppb}$
CR 51	$646 \pm 50 \text{ ppb}$
LA 140	$54 \pm 8 \text{ ppb}$
Na 24	$41 \pm 7 \text{ ppm}$
W 187	$420 \pm 50 \text{ ppb}$

Contamination introduite par une capsule de polyéthylène irradiée en même temps que l'échantillon analysé.

La spectrométrie gamma a été réalisée avec des détecteurs Ge (Li) couplés à des sélecteurs multi-canaux SA 44 Intertechnique.

Les détecteurs utilisés sont des détecteurs de petit volume (10 cm^3 , planar) , dont les rendements, faibles au demeurant, (Fig. 30) permettent toutefois d'obtenir un excellent pouvoir de résolution - compris entre 1,5 et 3 keV dans la gamme d'énergie 0-3 MeV - aspect d'une haute importance pour notre recherche. La disposition adoptée lors de la mesure est représentée figure 31.

Le temps qui sépare la fin de l'irradiation de la mesure présente une époque optimale pour chaque élément contenu dans l'échantillon. En conséquence, chaque échantillon a été observé à différentes périodes après l'irradiation. Les observations ont été faites à 3 j, 7 à 10 j, 35-40 j, 110 à 120 j.

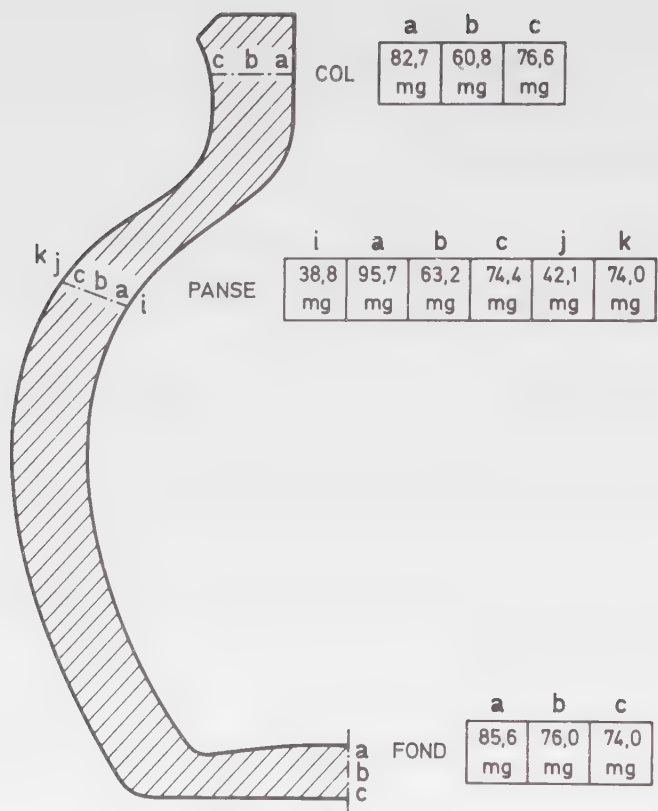


Fig. 28

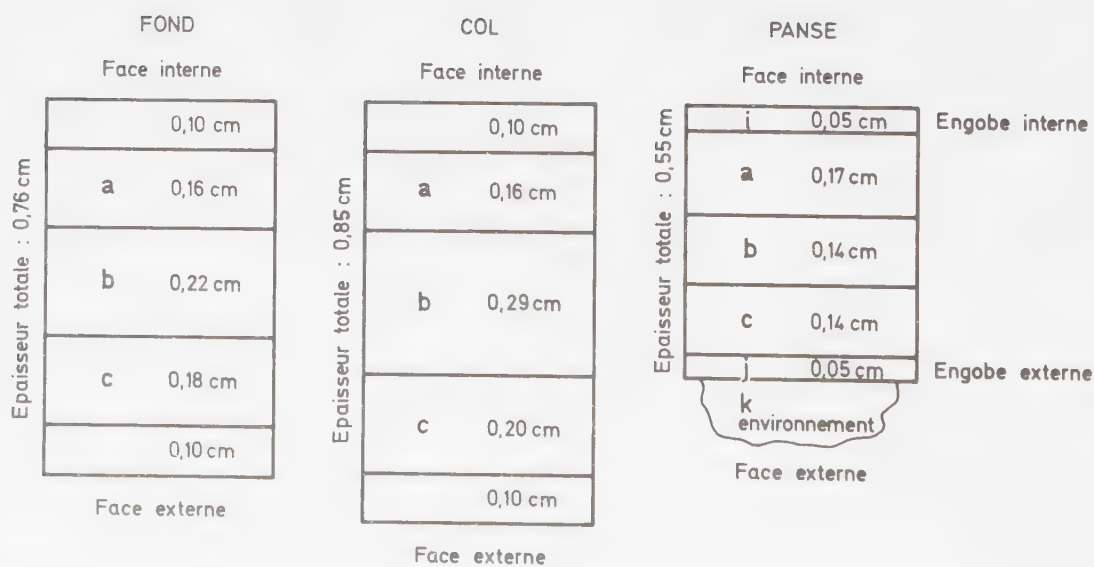


Fig. 29

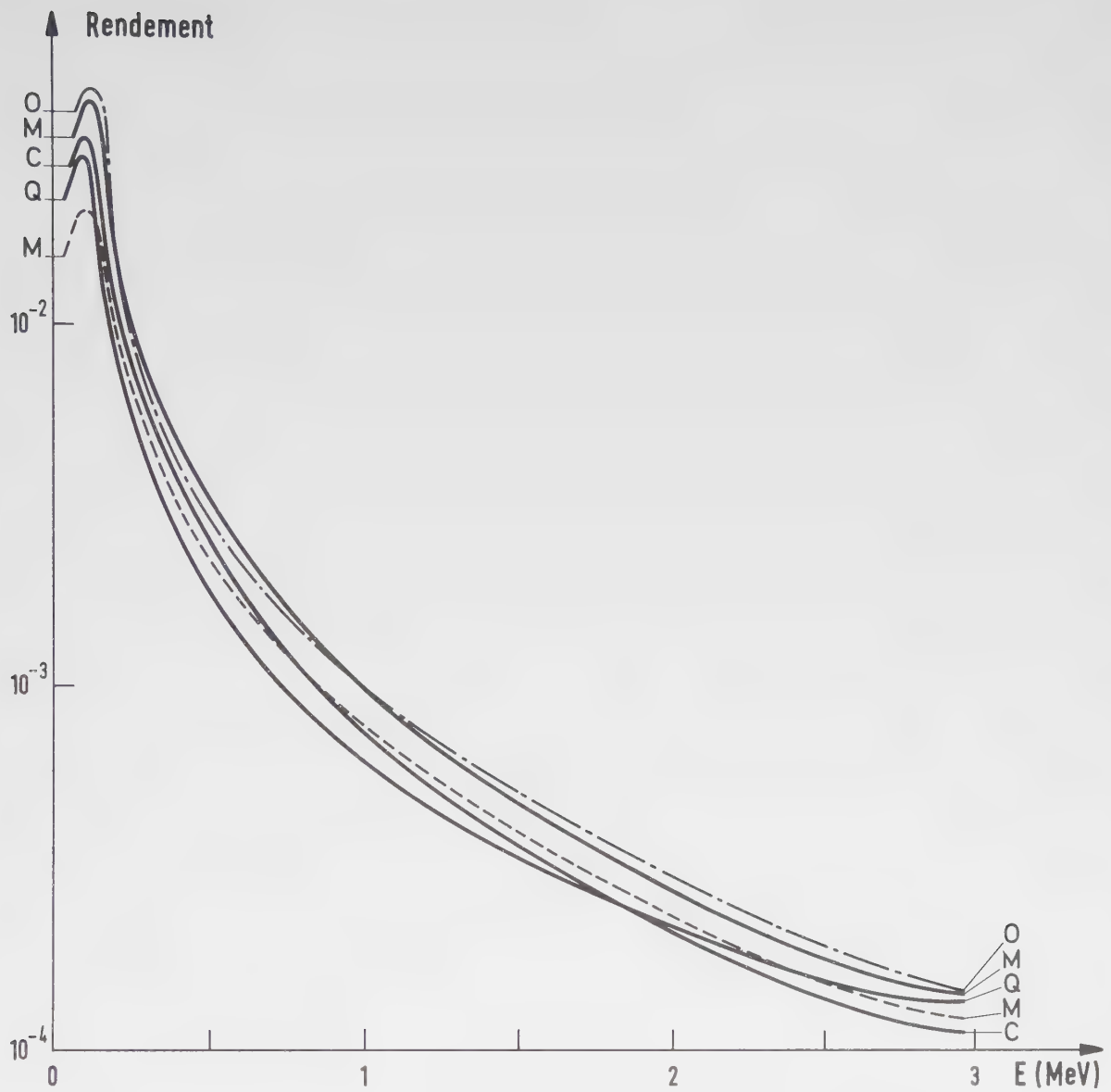


Fig. 30 _ Courbes de rendement des détecteurs

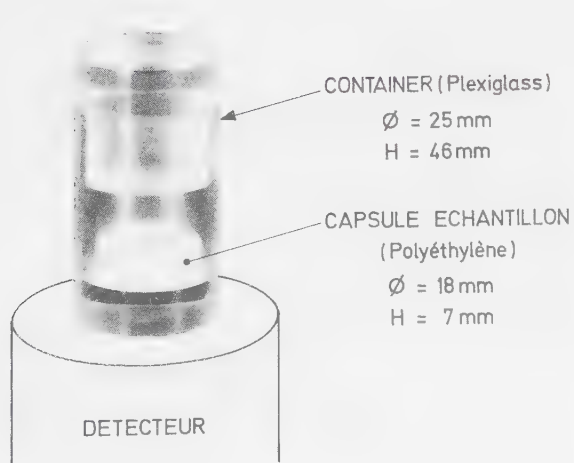


Fig. 31 _ Disposition adoptée lors de la mesure

CHAPITRE 2

RESULTATS DES MESURES

La lecture des spectres et la détermination du pourcentage d'un élément au sein de l'échantillon sont réalisées suivant la méthode exposée dans la première partie de notre travail, mais de façon totalement automatique, à l'ordre d'un programme original non encore publié. Une version moins élaborée de ce programme a déjà été publiée (PHILIPPOT 1970).

Un exemple de feuille de résultats est donné figure 32.

L'exploitation des résultats est présentée sous forme de tableaux.

Pour chaque élément rencontré, nous indiquons les isotopes, ainsi que leurs transitions gamma observées en fonction de l'époque mesure. Nous discutons ensuite des interférences possibles, en restreignant le problème au cas de notre matrice céramique. On pèse l'importance de l'interférence par le facteur de sensibilité $\frac{\sigma}{\Delta\lambda}$

Il en résulte un choix de l'époque mesure et des raies utilisées pour la détermination quantitative de notre élément.

Le dernier tableau indique l'abondance de l'élément dans chacun des prélèvements.

La "moyenne" qui caractérise le col, la panse ou le fond a été obtenue en pondérant les teneurs par le poids des prélèvements.

BORDUREAU N:599 TEXTES 13										IR 104 + 1 + 01 - 0										2018 3388 3175										937,376 0									
HUM 00E REG #13 030 034 #15 030 030 #15 030 024										LA 148 1 -150 - 15 2 +135 - 0 + - 50 - 4										1271 10000 304 9325 2057 767 2320 155 2918 1997 1675										88,246 1 51,217 0 59,354 10 56,716 0									
FLUX 9,55 A,55										DURIN. DT. #2883 0										LA (40475506) 5 57 +- 0 PPM 10																			
BORDUREAU N:599 TEXTES 13 A 15 PM 15AB0TEL10CHOUTE DU 06-06-73										LU 177 2 +104 + 45 2 -157 - 4										20856 702 25106 9302 510 5552										,508 4 ,498 4									
D 72060 27010 051 999 01 CAG027 720720 PAM04 00074 M#: 3725 005										LU (400027534) 2 2 +110 + 20										33726 2899 25572										54,770 4									
HUM 00E(VEV) 00E(PT) H VRAIS S(10-4) R(10-8) C H B +- RAIES RESULTAT 0/0										RD 147 2 +110 + 20										33726 2899 25572										54,770 4									
BA 131 3 - 32 + 33 1340 1610 6804 570,627 0										RD (40514655) 1 1 -250 - 4										130 679 510										65,453 16									
BA (200002453) 1 520 +- 45 PPM 0										SR 122 1 -244 + 3										1516 635 +- 10 PPM 10										5,770 0									
CA 47 1 -152 - 23 125 7000 304 4 1746,433 20										SR (40510066) 1 5,70 +- ,50 PPM 0																													
CA (21072036) 1 4,70 +- ,90 PCT 20										SR 124 2 - 16 - 35 93 5249 263										5,160 23																			
SC 47 1 + 16 - 10 1468 6754 14076 4 1715,601 5										SR (40041404) 1 5 +- 1 PPM 25																													
+ CA (21072036) 1 4,70 +- ,90 PCT 5										SC 16 2 -104 - 6 27001 10000 474 3 -107 - 3 30076 9450 707										17,457 4 10,491 4																			
CE 141 1 + 97 - 13 37633 4004 16576 10,341 4										SC (72551175) 2 10,45 +- ,25 PPM 3																													
CE (40270752) 1 00,5 +- 3 PPM 4										SM 153 1 + 41 - 11 52501 2709 25555										4,975 3																			
CO 04 2 + 12 - 2 253 10000 161 3,102 10										PA 213 2 -155 - 10 23040 1030 1227										16,309 4																			
-101 - 20 200 9090 454 7,725 15										4 +211 + 10 13057 627 25007										37,225 4																			
CO (60322316) 2 3,90 +- ,30 PPM 5										0 -107 - 15 3214 143 1602										37,309 4																			
										7 -130 + 25 6035 107 24323										10,005 5																			
										0 -109 - 11 320 160 1604										10,737 14																			
CR 51 1 + 36 - 7 5114 1000 4050 70,917 5										+ TH (20005024) 5 17,00 +- ,55 PPM 1																													
CR (40312531) 1 71 +- 4 PPM 5										YR 169 2 +140 + 0 6407 3554 9454										4,637 5																			
CS 374 2 + 36 - 17 20515 7749 668 70,646 7										2 -120 + 24 4276 2514 2344										3,580 5																			
CS (63701110) 1 21 +- 3,5 PPM 7										3 -250 - 3 0702 2700 24221										4,703 5																			
EU 152 5 -175 - 13 224 2320 550 3,163 10										YR (40001400) 3 5,10 +- ,25 PPM 1																													
5 -161 - 5 200 1550 401 2,707 10										YR 175 2 +181 + 7 1074 1274 2160										4,077 0																			
7 -170 - 4 211 820 594 2,710 10										3 - 0 10 2552 470 6400										4,090 0																			
9 -19 - 22 1144 770 0549 1,076 1										YR (40000277) 2 4,40 +- ,35 PPM 3																													
EU (60005672) 4 3,90 +- ,20 PPM 16										ZM 65 1 -145 - 24 245 4000 410										52,163 14																			
FF 59 1 -105 - 11 1537 5490 600 1735,551 7										ZM (400015697) 1 52,5 +- 1 PPM 14																													
2 -100 - 0 2024 4300 107 7009,480 9										INCOMUN H 504,151 + 37 4307																													
3 -100 - 0 2175 270 4022 0771,677 7										H 2521,023 - 44 36																													
FE (200007122) 3 ,070 +- ,070 PCT 7										H 421,377 - 4 101																													
										H 022,157 + 3 630																													
										H 90,000 33 12137																													
										H 127,140 + 32 270104																													
										151,936 + 20 755																													
										200,420 - 44 1070																													
CO 353 1 + 41 - 11 51501 6000 25555 315,140 1																																							
HF 141 1 - 10 - 0 0870 7120 1072 16,904 5																																							
2 - 42 - 2 52150 3640 14716 10,651 7																																							
ME (400021276) 2 17 +- 3 PPM 15																																							

fig 32

S = intensité de la transition d'énergie E du nucléide créé

 λ = constante radioactive du nucléide créé

σ = section efficace de l'isotope de l'élément considéré

A = masse atomique de l'élément mesuré

ANTIMOINE

Ce corps est présent dans 10 prélèvements sur 12.

ISOTOPE SB 122 (période 2,8 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	563,920	Energie keV
	0,640	Schéma
3	6	$_{51}^{122}\text{Sb}$
7-10	8	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
563,920	Cs 134	569,35	0,128
	Cs 134	563,027	$6,67 \times 10^{-2}$
	As 76	563,255	$1,6 \times 10^{-2}$

Interférence

Le dosage de l'antimoine par l'isotope SB 122 a été réalisé 1 semaine après l'irradiation en utilisant la raie à 563,92 KeV.

ISOTOPE SB 124 (période 60 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	602,98	1691,060	Energie keV
	0,9899	0,5290	Schéma
35- 40	0	4	$_{51}^{124}\text{Sb}$
110-120	0	10	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
602,98	Cs 134	604,75	(0,9226)
1691,076			

Interférence

Le dosage de l'antimoine par l'isotope SB 124 a été réalisé 3 à 4 mois après l'irradiation en utilisant la raie à 1691,06 keV. Il est préférable d'utiliser l'isotope SB 124 pour le dosage de l'antimoine compte tenu des interférences de la raie à 563,920 keV de l'isotope SB 122.

Tableau 49

	COL	PANSE	FOND
a	1,5 ± 0,4	2,4 ± 0,2	1,6 ± 0,3
b	1,5 ± 0,4	2,5 ± 0,2	1,5 ± 0,2
c	-	-	1,7 ± 0,3
Moyenne	1 ± 0,4	1,7 ± 0,2	1,6 ± 0,3

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
6,0 ± 0,8	4,0 ± 0,3	1,9 ± 0,2

Résultats pour l'antimoine en ppm

ARSENIC

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE AS 76 (période 1,1 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	559,080 keV	Energie keV
	0,419	Schéma
3	12	$^{76}_{33}\text{As}$

Nombre d'observations

Energie en keV	
559,080	aucune

Interférence

Le dosage de l'arsenic par l'isotope AS 76 a été réalisé 2 à 3 jours après l'irradiation en utilisant la raie à 559,080 keV.

Tableau 50

	COL	PANSE	FOND
a	$2,3 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$
b	$2,5 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,1$
c	$3,1 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,3$
Moyenne	$2,6 \pm 0,3$	$2,3 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
4,4 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2,4 ± 0,3

Résultats Arsenic en ppm

BARYUM

Ce corps est présent dans 8 prélèvements sur 12

ISOTOPE BA 131 (période 12 j)

Epoque mesure après irradiation jours	496,100	123,820	216,100	Energie keV
	0,311	0,235	0,163	Schéma
7-10	8/8	0/8	8/8	$^{131}_{56}\text{Ba}$

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
496,100			
123,820	EU 152	121,870	0,322
	EU 154	122,916	0,40
216,100	TB 160	215,760	$4,5 \times 10^{-2}$

Interférence

Le dosage du baryum par l'isotope Ba 131 a été réalisé 1 semaine après l'irradiation en utilisant de préférence la raie à 496,100 keV.

La raie à 216,100 keV est déformée par celle du Terbium 160 (période 72,1 jours) raie à 215,760 keV, déformation d'autant plus importante que l'on mesure le baryum à une époque plus reculée.

Tableau 51

	COL	PANSE	FOND
a	417 ± 50	375 ± 40	-
b	551 ± 55	311 ± 32	680 ± 63
c	-	448 ± 45	-
Moyenne	309 ± 40	381 ± 40	219 ± 23

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
270 ± 35	370 ± 37	-

Résultats baryum en ppm

CALCIUM

Ce corps est présent dans 8 prélèvements sur 12

ISOTOPE SC 47 (période 3,43 j) - fils du CA 47

Epoque mesure après irradiation en jours	159,400	Energie en keV
	0,676	Schéma
3	3	$^{47}_{21}\text{Sc}$
7-10	8	

Nombre d'observations

Energie en keV	
159,400	aucune

Interférence

Le dosage du calcium par l'isotope SC 47 a été réalisé 1 semaine après l'irradiation.

Tableau 52

	COL	PANSE	FOND
a	5087 ± 407	4952 ± 396	4232 ± 339
b	-	-	-
c	10 067 ± 604	5855 ± 526	5212 ± 417
Moyenne	5415 ± 336	3898 ± 370	3174 ± 375

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
41 821 ± 2091	6132 ± 543	7087 ± 567

Résultats calcium en ppm

CERIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

Isotope CE 141 (période 33 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	145,420	Energie en keV
	0,470	Schéma
3	11	$^{141}_{58}\text{Ce}$
7 - 10	11	
35 - 40	12	
110 - 120	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
145,420	FE 59	142,610	$9,46 \times 10^{-3}$

Interférence

Le dosage du cérium par l'isotope CE 141 a été réalisé 4 ou 6 semaines après l'irradiation. La contribution éventuelle du Fer 59 est déterminée en examinant les autres raies de désintégration gamma du Fer.

Tableau 53

	COL	PANSE	FOND
a	80 ± 3	80 ± 3	71 ± 2
b	80 ± 3	79 ± 3	78 ± 2
c	81 ± 4	82 ± 3	89 ± 3

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
74 ± 3	74 ± 3	76 ± 3

Résultats cérium en ppm

CESIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE CS 134 (période 748 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	604,750	795,740	569,350	802,192	563,027	1365,213	1167,709	Energie en keV
	0,9226	0,775	0,128	$7,95 \times 10^{-2}$	$6,67 \times 10^{-2}$	$2,93 \times 10^{-2}$	$1,93 \times 10^{-2}$	Schéma
3	1	1						$^{134}_{55}\text{Cs}$
7-10	7	7	4	5				
35-40	8	8	8	3	4	4	1	
110-120	12	12	12	12	12	12	9	

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
604,750	Sb 124	602,98	0,99
795,740	-		
569,350	-		
802,102	-		
563,027	As 76	559,080 563,255	0,419 $1,6 \times 10^{-2}$
1365,213	Na 24	1368,70	1,0
1'67,709	-		

Interférence

Le dosage du césium par l'isotope Cs 134 a été réalisé 110 à 120 j après l'irradiation en utilisant les raies 2, 3, 4, 5, 6.

Tableau 54

	COL	PANSE	FOND
a	$33,8 \pm 1,4$	$32,6 \pm 1,3$	$29,7 \pm 1,2$
b	$32,6 \pm 1,3$	$33,6 \pm 1,4$	$29,9 \pm 1,2$
c	$33,1 \pm 1,3$	$35,3 \pm 1,4$	$30,2 \pm 1,2$
Moyenne	$33,2 \pm 1,4$	$33,7 \pm 1,4$	$29,9 \pm 1,2$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$19,8 \pm 0,8$	$39,5 \pm 1,6$	$37,4 \pm 1,4$

Résultats césium en p.p.m.

CHROME

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE CR 51 (période 27,80)

Epoque mesure après irradiation en jours	319,950	Energie en keV
	0,100	Schéma
3	6	$^{51}_{24}\text{Cr}$
7-10	12	
35-40	12	
110-120	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	
319,950	aucune

Interférence

Le dosage du chrome par l'isotope CR 51 a été réalisé 35 à 40 j après l'irradiation.

Tableau 55

	COL	PANSE	FOND
a	104 ± 7	100 ± 6	99 ± 6
b	99 ± 8	103 ± 6	105 ± 6
c	99 ± 8	103 ± 11	99 ± 5

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
73 ± 7	103 ± 8	39 ± 8

Résultats chrome en ppm

COBALT

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE CO 60 (période 1920 jours)

Epoque mesure après irradiation en jours	1332,460	1173,250	Energie en keV
	1,000	0,99	Schéma
7-10	5	8	$^{60}_{27}\text{Co}$
35-40	11	11	
110-120	12	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1332,460			
1173,470	Cs134raie somme TB 160	1173,948 1178,180	0,150

Référence

Le dosage du cobalt par l'isotope CO 60 a été réalisé 110 à 120 jours après l'irradiation en utilisant principalement la raie à 1332,460 KeV.

Tableau 56

	COL	PANSE	FOND
a	$3,2 \pm 0,5$	$3,9 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,2$
b	$2,8 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	$3,1 \pm 0,3$
c	$3,0 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$
Moyenne	$3,0 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
3,1 ± 0,3	3,5 ± 0,3	3,7 ± 0,4

Résultats cobalt en ppm

CUIVRE

Ce corps est présent dans 9 des 12 prélèvements

ISOTOPE Cu 64 (période 0,534 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	511,006	Energie en keV
	0,333	Schéma
3	9	$^{64}_{29}\text{Cu}$

Nombre d'observations

Energie en keV	
511,006	

Interférence

Le dosage du cuivre par l'isotope Cu 64 a été réalisé 3 jours après l'irradiation.

Tableau 57

	COL	PANSE	FOND
a	37 $\pm$ 2	40 $\pm$ 3	28 $\pm$ 2
b	40 $\pm$ 3	39 $\pm$ 3	-
c	-	49 $\pm$ 3	33 $\pm$ 3
Moyenne	25 $\pm$ 3	42 $\pm$ 3	20 $\pm$ 3

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
-	47 $\pm$ 3	80 $\pm$ 6

Résultats cuivre en ppm

EUROPIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE EU 152 (période 4380 j)

Epoque mesure après irra- diation en jours	121,870	344,150	1407,150	964,230	1112,08	778,85	1085,97	244,670	867,3	443,85	Energie keV
	0,322	0,305	0,208	0,146	0,143	0,117	8,3x10 ⁻²	7,6x10 ⁻²	3,6x10 ⁻²	2,85x10 ⁻²	Schéma
3	9	1									¹⁵² Eu ₆₃
7-10	6	10	7	0	4	2	5	2	2	1	
35-40	12	12	11	3	6	7	6	0	10	1	
110-120	12	12	12	12	10	9	11	11	8	7	

Nombre d'observations

Energie keV	Isotope	Energie en keV	S
121,870	BA 131	123,82	0,235
	EU 154	221,87	8×10^{-2}
344,150	HF 181	342,92	0,85
	HF 175	345,66	0,168
	PA 233	340,41	$3,5 \times 10^{-2}$
1407,920	-		
964,230	TB 160	966,290	0,30
1112,08	SC 46	1120,530	1,000
778,85	MO 99	778,28	$2,7 \times 10^{-2}$
1085,97	-		
244,670	LA 140	241,77	$2,24 \times 10^{-3}$
	BA 131	239,62	$1,87 \times 10^{-2}$
	BA 131	248,56	$3,57 \times 10^{-2}$
867,3	LA 140	867,846	$4,98 \times 10^{-2}$
443,85	-		

Interférence

Le dosage de l'euporium par l'isotope EU 152 a été réalisé 110-120 jours après l'irradiation en utilisant de préférence les raies à 1407,920 keV, 1112,08 keV, 778,85 keV, 1085,97 keV, 244,670 keV et 867,30 keV.

Tableau 58

	COL	PANSE	FOND
a	$1,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
b	$2,3 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$
c	$1,6 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$
Moyenne	$1,8 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$	$1,7 \pm 0,1$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$1,4 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,1$	$2 \pm 0,2$

FER

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE FE 59 (période 45 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1099,260	1291,600	192,261	Energie en keV
	0,5599	0,4361	$2,76 \times 10^{-2}$	Schéma
3	2	3	0	$^{59}_{26}\text{Fe}$
7-10	12	12	7	
35-40	12	12	9	
110-120	12	12	9	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1099,260	-		
1291,600	-		
192,261	Yb 169	197,810	0,336

Interférence

Le dosage du fer par l'isotope Fe 59 a été réalisé 110-120 jours après l'irradiation en utilisant les raies 1 et 2.

Tableau 59

	COL	PANSE	FOND
a	$0,85 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,05$
b	$0,75 \pm 0,08$	$0,80 \pm 0,06$	$0,80 \pm 0,05$
c	$0,79 \pm 0,06$	$0,98 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,05$
Moyenne	$0,80 \pm 0,07$	$0,88 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,05$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
0,85 ± 0,08	0,77 ± 0,07	0,81 ± 0,07

Résultats Fer en %

GALLIUM

Ce corps est présent dans 8 prélèvements sur 12

ISOTOPE GA 72 (période 0,5875 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	834,200	2201,705	630,333	Energie keV
	0,920	0,365	0,237	Schéma
3	8	0	8	$_{31}\text{Ga}^{72}$

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV
834,200	-	
2201,705	Na 124	simple échappement du pic 2753,800
630,333	-	

Interférence

Le dosage du Gallium par l'isotope GA 72 a été réalisé 3 jours après l'irradiation avec les raies à 834,200 keV et 630,333 keV. La raie à 3107,932 keV (S = 1) n'est pas utilisée compte tenu de la difficulté à "caler notre spectre" dans la zone 3-4 MeV.

Tableau 60

	COL	PANSE	FOND
a	-	22,6 + 1,6	-
b	23,7 ± 1,4	-	13,8 ± 1,1
c	16,3 ± 1,3	25,9 ± 1,3	21,7 ± 1,9
Moyenne	11,7 ± 1,3	17,4 ± 1,4	11,1 ± 1,5

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
15,1 ± 0,8	-	22,9 ± 2,5

Résultats Gallium en ppm

HAFNIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE HF 181 (période 42,5 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	481,970	132,970	345,660	136,38	Energie en keV
	0,783	0,498	0,168	7,7 × 10 ⁻²	Schéma
3	3	12	3	0	¹⁸¹ Hf ₇₂
7-10	12	10	0	1	
35-40	12	12	0	0	
110-120	12	12	0	7	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
481,970	LA 140	486,855	0,424
	BA 131	486,520	$2,07 \times 10^{-2}$
132,970	BA 131	133,670	$1,85 \times 10^{-2}$
	YB 169	130,490	$8,5 \times 10^{-2}$
345,660	EU 152	344,150	0,305
136,38	BA 131	133,670	$1,85 \times 10^{-2}$

Interférence

Le dosage du Hafnium par l'isotope HF 181 a été réalisé 110-120 jours après l'irradiation en utilisant de préférence les raies à 481,970 keV et à 136,38 keV.

Tableau 61

	COL	PANSE	FOND
a	$18,8 \pm 0,9$	$20,6 \pm 0,9$	$19,3 \pm 0,8$
b	$20,1 \pm 1,0$	$20,7 \pm 0,8$	$19,9 \pm 0,8$
c	$19,9 \pm 1,0$	$23,1 \pm 0,9$	$21,3 \pm 0,8$
Moyenne	$19,5 \pm 1,0$	$21,4 \pm 0,9$	$20,1 \pm 0,8$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$19,2 \pm 1,1$	$20,2 \pm 1,0$	$23,1 \pm 1,1$

Résultats Hafnium en ppm

IRIDIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE IR 194 (période 0,79 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	328,60	293,40	Energie en keV
	0,33	$6,5 \times 10^{-2}$	Schéma
3	11	12	$^{194}_{77}\text{Ir}$
7-10	11	2	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
328,60	LA 140	328,60	0,1865
293,40	IR 192	295,959	0,240
	EU 152	296,54	$4,07 \times 10^{-3}$

Interférence

Le dosage de l'Iridium par l'isotope IR 194 a été réalisé 3 jours après l'irradiation en utilisant de préférence la raie à 293,40 keV.

Tableau 62

	COL	PANSE	FOND
a	$2,30 \pm 0,11$	$2,70 \pm 0,16$	$1,60 \pm 0,16$
b	$1,30 \pm 0,09$	$2,10 \pm 0,18$	$1,40 \pm 0,14$
c	$1,50 \pm 0,12$	$2,20 \pm 0,11$	$1,50 \pm 0,15$
Moyenne	$1,74 \pm 0,11$	$2,35 \pm 0,16$	$1,50 \pm 0,15$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$1,80 \pm 0,09$	$2,50 \pm 0,22$	$2,15 \pm 0,10$

Résultats Iridium en ppm

LANTHANE

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE LA 140 (période 1,676 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1596,610	486,855	815,820	328,60	925,410	867,846	751,670	2521,830	432,82	919,69	241,77	2348,281	109,77	266,68	Energie en keV
	1,00	0,4239	0,224	0,1865	$6,02 \times 10^{-2}$	$4,98 \times 10^{-2}$	$3,88 \times 10^{-2}$	$3,36 \times 10^{-2}$	$2,47 \cdot 10^{-2}$	$1,98 \cdot 10^{-2}$	$2,24 \cdot 10^{-3}$	$7,56 \cdot 0^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$4,12 \cdot 10^{-3}$	Schéma
3	12	12	12	12	12	12	12	10	10	9	4	3	6	4	$^{140}_{51}\text{La}$
7-10	12	12	12	12	10	7	7	7	7	3	2	1	2	1	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1596,610			
486,855	HF 181	481,970	0,783
815,820	-		
328,60	LA 140 IR 194	Front comptoir dupic à 486,855 328,600	0,33
925,410	-		
867,846	EU 152	867,300	$3,6 \times 10^{-2}$
751,670	-		
2521,830	-		
432,820	-		
919,69	-		
241,77	-		
2348,281			
109,77	YB 169	109,929	0,143
266,68	TA 182	263,556	$3,5 \times 10^{-2}$

Interférence

Le dosage du lanthane par l'isotope LA 140 a été réalisé 3 jours après l'irradiation en utilisant de préférence les raies à 1596,620 keV, 815,820 keV, 925,410 keV, 751,670 keV, 2521,830 keV, 432,820 keV, 919,69 keV, 241,77 keV et 2348,281 keV.

Tableau 63

	COL	PANSE	FOND
a	66 ± 2	64 ± 2	57 ± 2
b	70 ± 3	65 ± 2	60 ± 2
c	65 ± 2	64 ± 2	63 ± 2
Moyenne	67 ± 3	64 ± 2	60 ± 2

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
58 ± 2	57 ± 2	67 ± 2

Résultats Lanthane en ppm

LUTETIUM

Ce corps est présent dans nos 12 prélèvements

ISOTOPE LU 177 (période 6,7 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	113,030	208,340	Energie en keV
	$7,03 \times 10^{-2}$	$5,17 \times 10^{-2}$	Schéma
3	8	12	${}_{71}^{177}\text{Lu}$
7-10	6	12	
35-40	0	8	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
113,030	YB 175	113,47	$8,1 \times 10^{-2}$
	LU 177M	113,014	$6,3 \times 10^{-2}$
	YB 169	109,929	0,143
	PA 233	111,040	$4,79 \times 10^{-2}$
208,340	LU 177 M	208,387	$6,3 \times 10^{-2}$

Interférence

ISOTOPE LU 177 M (période 155 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	228,390	Energie en keV
	1,00	Schéma
3	5	${}_{71}^{177}\text{Lu M}$
7-10	9	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
228,390	TB 160	230,99	10^{-3}

Interférence

Le dosage du Lutetium a été réalisé avec l'isotope LU 177 entre 3 et 10 jours après l'irradiation en utilisant de préférence la raie à 208,340 keV.

Tableau 64

	COL	PANSE	FOND
a	620 ± 30	750 ± 30	550 ± 40
b	610 ± 36	800 ± 50	530 ± 50
c	657 ± 38	775 ± 40	560 ± 35
Moyenne	630 ± 35	772 ± 40	547 ± 42

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
730 ± 35	635 ± 30	765 ± 45

Résultats Lutétium en ppb

MOLYBDENE

Ce corps est présent dans 6 prélèvements sur 12

ISOTOPE MO 99 (période 2,8 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	140,50	Energie en keV
	0,832	Schéma
3	4	$^{99}_{42}\text{Mo}$
7-10	3	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
140,50	FE 59	142,61	$9,46 \times 10^{-3}$

Interférence

Le dosage du Molybdène par l'isotope MO 99 a été réalisé 3 à 5 jours après l'irradiation. La contribution du Fer est déterminée grâce aux autres raies de désintégration du Fer.

Tableau 65

	COL	PANSE	FOND
a	$11,0 \pm 0,7$	$15,7 \pm 0,9$	-
b	$15,3 \pm 1,2$	-	54 ± 4
c	$10,5 \pm 0,6$	-	-
Moyenne	$12 \pm 0,8$	$6,5 \pm 0,3$	$17,4 \pm 2$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$13,1 \pm 0,7$	-	-

Résultats Molbydène en ppm

NEODYME

Ce corps est présent dans 8 prélèvements sur 12

ISOTOPE ND 147 (période 11,1 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	531,293	Energie en keV
	0,10	Schéma
3 7-10	4 8	$^{147}_{60}\text{Nd}$

Nombre d'observations

Energie en keV	
531,293	

Interférence

Le dosage du Néodyme par l'isotope ND 147 a été réalisé 7 à 10 jours après l'irradiation.

Tableau 66

	COL	PANSE	FOND
a	$69,7 \pm 2,8$	$24,7 \pm 1,5$	$17,0 \pm 0,9$
b	-	-	109 ± 4
c	-	-	$66,3 \pm 3,9$
Moyenne	$26,0 \pm 1$	$10,1 \pm 0,5$	62 ± 3

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$54,8 \pm 2,2$	$40,3 \pm 2,0$	$44,5 \pm 2,2$

Résultats Néodyme en ppm

POTASSIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE K 42 (période 0,5166 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1525,00	Energie en keV
	0,170	Schéma
3	12	$^{42}_{19}\text{K}$

Nombre d'observations

Energie en keV	
1525,00	

Interférence

Le dosage du Potassium par l'isotope K 42 a été réalisé 3 jours après l'irradiation.

Tableau 67

	COL	PANSE	FOND
a	$1,39 \pm 0,07$	$1,51 \pm 0,07$	$1,36 \pm 0,08$
b	$1,49 \pm 0,08$	$1,15 \pm 0,08$	$1,43 \pm 0,07$
c	$1,43 \pm 0,08$	$1,41 \pm 0,05$	$1,42 \pm 0,09$
Moyenne	$1,43 \pm 0,08$	$1,38 \pm 0,07$	$1,40 \pm 0,08$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$1,55 \pm 0,05$	$2,00 \pm 0,14$	$2,00 \pm 0,10$

Résultats Potassium en %

RUBIDIUM

Ce corps est présent dans 11 prélèvements sur 12

ISOTOPE RB 86 (période 18,66 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1076,966	Energie en keV
	$8,8 \times 10^{-2}$	Schéma
7-10	7	$^{86}_{37}\text{Rb}$
35-40	11	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope
1076,966	FE 59 Front compton du fer à 1291,60 keV

Interférence

Le dosage du rubidium par l'isotope RB 86 a été réalisé 35-40 j après l'irradiation.

Tableau 68

	COL	PANSE	FOND
a	83 ± 10	101 ± 11	87 ± 9
b	116 ± 12	105 ± 10	155 ± 20
c	103 ± 10	107 ± 16	-
Moyenne	99 ± 10	104 ± 12	82 ± 10

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
74 ± 8	129 ± 13	75 ± 12

Résultats Rubidium en ppm

SCANDIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE SC 46 (période 83,9 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1120,530	889,180	Energie en keV
	1,000	0,95	Schéma
3	12	12	$^{46}_{21}\text{Sc}$
7-10	12	12	
35-40	12	12	
110-120	12	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1120,530	TA 182	1121,350	0,370
889,180	SC 46	Front compton du pic à 1120,53	

Interférence

Le dosage du scandium par l'isotope SC 46 a été réalisé 110-120 jours après l'irradiation en utilisant de préférence la zone à 889,180 keV.

Tableau 69

	COL	PANSE	FOND
a	14,3 ± 0,4	14,6 ± 0,4	14,3 ± 0,4
b	14,5 ± 0,4	14,7 ± 0,4	14,3 ± 0,4
c	13,9 ± 0,4	14,9 ± 0,4	14,5 ± 0,4
Moyenne	14,2 ± 0,4	14,7 ± 0,4	14,4 ± 0,4

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
10,8 ± 0,4	14,2 ± 0,4	15,1 ± 0,5

Résultat Scandium en ppm

SODIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE NA 24 (période 0,625 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1368,700	2753,800	Energie en keV
	1,00	1,000	Schéma
3	12	12	$_{11}\text{Na}^{24}$
7-10	0	5	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1368,70	SB 124	1368,396	$2,6 \times 10^{-2}$
2753,80	-		

Interférence

Le dosage du sodium par l'isotope Na 24 a été réalisé 3 jours après l'irradiation en utilisant les raies à 1368,70 keV et 2753,80 keV.

Tableau 70

	COL	PANSE	FOND
a	0,143 ± 0,005	0,159 ± 0,006	0,146 ± 0,006
b	0,157 ± 0,005	0,143 ± 0,005	0,146 ± 0,005
c	0,132 ± 0,004	0,143 ± 0,004	0,149 ± 0,006
Moyenne	0,143 ± 0,005	0,149 ± 0,005	0,147 ± 0,006

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
0,192 ± 0,006	0,220 ± 0,007	0,315 ± 0,009

Résultats Sodium en %

TANTALE

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE TA 182 (période 115,1 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	1121,350	1221,49	1189,19	1231,030	222,08	100,270	152,330	263,556	179,269	Energie en keV
	0,37	0,2312	0,1686	0,1116	$9,8 \times 10^{-2}$	$5,9 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$	Schéma
35-40	0	7	4	4	2	0	2	2	0	$_{73}^{182}\text{Ta}$
110-120	0	12	11	6	4	0	3	2	1	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
1121,350	SC 46	1120,53	1,00
1221,49	-		
1189,19	-		
1231,030	-		
222,08	-		
100,27	GD 153	103,27	0,600
		97,66	0,317
	PA 233	98,38	0,137
152,330	-		
263,556	-		
179,269	YB 169	177,250	0,213

Interférence

Le dosage du tantale par l'isotope TA 182 a été réalisé 110-120 j après l'irradiation en utilisant les raies à 1221,49 keV, 1189,19 keV, 1231,030 keV, 222,08 keV, 152,330 keV et 263,556 keV.

Tableau 71

	COL	PANSE	FOND
a	231 $\pm$ 30	243 $\pm$ 27	257 $\pm$ 31
b	236 $\pm$ 33	268 $\pm$ 27	276 $\pm$ 33
c	229 $\pm$ 34	262 $\pm$ 31	293 $\pm$ 26
Moyenne	232 $\pm$ 32	260 $\pm$ 29	274 $\pm$ 30

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
191 $\pm$ 30	244 $\pm$ 41	342 $\pm$ 15

Résultats Tantale en ppm

TERBIUM

Ce corps est présent dans 11 prélèvements sur 12

ISOTOPE TB 160 (période 72,1 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	298,601	879,57	966,29	86,908	1178,180	962,880	215,76	Energie en keV
	0,330	0,32	0,30	0,166	0,150	9×10^{-2}	$4,5 \times 10^{-2}$	Schéma
7-10	0	2	0	1	0	1	0	$^{160}_{65}\text{Tb}$
35-40	4	3	0	0	1	0	0	
110-120	8	5	0	3	1	0	1	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
298,601	PA 233	299,830	$7,2 \times 10^{-2}$
879,57	SC 46	889,180	0,95
966,29	EU 152	964,23	0,146
	SB 124	968,243	$1,8 \times 10^{-2}$
	TB 160	962,880	9×10^{-2}
86,908	TM 170	84,50	0,23
	TA 182	84,287	$2,9.10^{-2}$
	PA 233	86,80	$1,34.10^{-2}$
1178,180	CO 60	1173,25	0,99
962,880	EU 152	964,23	0,146
	SB 124	968,243	$1,8 \times 10^{-2}$
	TB 160	966,29	0,30
215,76	BA 131	216,10	0,163

Interférence

Le dosage du Terbium par l'isotope TB 160 est délicat. Les interférences sont nombreuses et existent pour chacune des raies. On a utilisé la raie 1 et 2, 110, 120 j après l'irradiation.

Tableau 72

	COL	PANSE	FOND
a	1,40 ± 0,08	2,30 ± 0,18	2,01 ± 0,2
b	3,00 ± 0,30	2,70 ± 0,14	1,0 ± 0,07
c	1,50 ± 0,10	3,50 ± 0,30	
Moyenne	1,9 ± 0,2	2,8 ± 0,2	1,0 ± 0,14

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
1,10 ± 0,07	1,50 ± 0,14	1,40 ± 0,09

Résultats Terbium en ppm

THORIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE PA 233 (fils du TH 233) période 27 j

Epoque mesure après irradiation en jours	311,69	98,38	299,83	94,56	111,040	340,10	Energie en keV
	0,303	0,137	7,2×10 ⁻²	6,28.10 ⁻²	4,8.10 ⁻²	3,5.10 ⁻²	Schéma
3	9	2	4	2	3	0	²³³Pa₉₁
7-10	12	4	6	5	6	0	
35-40	12	7	0	6	11	9	
110-120	12	3	0	10	3	5	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
311,69	YB 169	307,650	0,194
98,38	TA 182	100,270	$5,9.10^{-2}$
	GD 153	97,660	0,317
299,83	TB 160	298,601	0,33
94,56	GD 153	97,660	0,317
	YB 169	94,770	0,191
111,04	YB 169	109,929	0,143
	LU 177		
	YB 175	113,470	$8,1 \times 10^{-2}$
340,10	EU 152	344,150	0,305
	HF 181	345,660	0,168

Interférence

Le dosage du Thorium par le fils du Th 233 est délicat. Nous avons utilisé la raie à 311,69 keV, 110 à 120 j après l'irradiation en contrôlant la déformation apportée par l'Ytterbium grâce à la raie à 94,56 keV.

Tableau 73

	COL	PANSE	FOND
a	$18,9 \pm 0,9$	$17,2 \pm 0,9$	$17,5 \pm 0,9$
b	$16,8 \pm 1,1$	$19,3 \pm 1,0$	$18,1 \pm 0,9$
c	$23,6 \pm 1,4$	$17,7 \pm 0,8$	$18,7 \pm 0,8$
Moyenne	$19,9 \pm 1,1$	$17,9 \pm 0,9$	$18,1 \pm 0,9$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
$17,3 \pm 1,0$	$15,6 \pm 0,9$	$17,1 \pm 1,0$

Résultats Thorium en ppm

THULIUM

Ce corps est présent dans 6 des 12 prélèvements

ISOTOPE TM 170 (période 130 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	84,500	Energie en keV
	0,230	Schéma
110-120	6	$^{170}_{69}\text{Tm}$

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
84,500	TB 160	86,908	0,116
	TA 182	84,287	$2,9 \cdot 10^{-2}$
	PA 233	86,80	$1,34 \cdot 10^{-2}$

Interférence

Le dosage du Thulium par l'isotope TM 170 est délicat. Sa raie présente de nombreuses possibilités d'interférence dont on ne peut pas s'affranchir dans le temps.

Tableau 74

	COL	PANSE	FOND
a	$0,415 \pm 0,025$	-	-
b	-	$0,478 \pm 0,023$	-
c	-	$0,456 \pm 0,027$	-
Moyenne	$0,156 \pm 0,088$	$0,274 \pm 0,016$	-

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
0,398 ± 0,038	0,483 ± 0,035	0,450 ± 0,032

Résultats Thulium en ppm

YTTERBIUM

Ce corps est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE YB 175 (période 4,208 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	396,152	113,470	282,390	Energie en keV
	0,113	$8,1 \times 10^{-2}$	$5,5 \times 10^{-2}$	Schéma
3	4	3	3	${}^{175}_{70}\text{Yb}$
7-10	12	0	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
396,152	PA 233	398,641	$1,5 \cdot 10^{-2}$
113,470	LU 177	113,030	$7,03 \cdot 10^{-2}$
	YB 169	109,929	0,143
	PA 233	111,040	$4,8 \cdot 10^{-2}$
282,390	-		

Interférence

Le dosage de l'Ytterbium par l'isotope YB 175 a été réalisé 7 à 10 jours après l'irradiation en utilisant les raies à 396,152 keV et à 282,390 keV.

ISOTOPE YB 169 (période 32 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	197,810	177,250	307,650	109,929	Energie en keV
	0,336	0,213	0,194	0,143	Schéma
7-10	10	10	2	3	$^{169}_{75}\text{Yb}$
35-40	12	11	2	2	
110-120	10	6	3	2	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
197,810	FE 59	192,261	$2,76 \cdot 10^{-2}$
177,250	TA 182	179,269	$3,2 \cdot 10^{-2}$
307,650	PA 233	311,69	0,303
109,929	LU 177	113,030	$7,03 \cdot 10^{-2}$
	YB 175	113,470	$8,1 \cdot 10^{-2}$
	PA 233	111,040	$4,8 \cdot 10^{-2}$

Interférence

Le dosage de l'Ytterbium par l'isotope YB 169 a été réalisé 35-40 jours après l'irradiation en utilisant la raie à 197,810 keV et la raie à 177,250 keV.

Tableau 75

	COL	PANSE	FOND
a	$4,8 \pm 0,2$	$4,7 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,2$
b	$4,2 \pm 0,3$	$5,6 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,2$
c	$4,7 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,3$
Moyenne	$4,6 \pm 0,3$	$5,0 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,3$

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
5,0 ± 0,3	4,9 ± 0,3	4,7 ± 0,3

Résultats Ytterbium en ppm

ZIRCONIUM

Le Zirconium est présent dans les 12 prélèvements

ISOTOPE ZR 95 (période 65 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	756,76	724,160	Energie en keV
	0,548	0,430	Schéma
7-10	2	0	$^{95}_{40}\text{Zr}$
35-40	4	0	
110-120	6	0	

Nombre d'observations

Energie en keV	Isotope	Energie en keV	S
756,76			
724,160	EU 154	723,550	0,190

Interférence

FILS de ZR 95 NB 95 (période 35 j)

Epoque mesure après irradiation en jours	765,780	Energie en keV
	0,99	Schéma
35-40	5	$^{95}_{41}\text{Nb}$
110-120	12	

Nombre d'observations

Energie en keV	
765,780	aucune

Interférence

Le dosage du Zirconium a été réalisé avec la raie à 765,780 keV de NB 95 110-120 j après l'irradiation.

	COL	PANSE	FOND
a	530 ± 37	560 ± 39	590 ± 41
b	590 ± 53	630 ± 38	530 ± 37
c	570 ± 45	700 ± 42	520 ± 31
Moyenne	560 ± 45	624 ± 40	547 ± 37

Environnement	Engobe extérieur	Engobe intérieur
560 ± 56	470 ± 47	620 ± 50

Résultats Zirconium en ppm

CHAPITRE III

INTERPRETATION

Nous avons déterminé 28 éléments, dont 4 à l'état de mineurs (K, Na, Ca, Fe) et 24 à l'état de traces (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Ga, Hf, Ir, La, Lu, Mo, Nd, Rb, Sb, Sc, Ta, Tb, Th, Tm, Zr et Yb).

1 - ETUDE DE L'ABONDANCE DES ELEMENTS.

Nous observons dans la détermination de l'abondance des éléments de notre poterie, une dispersion assez sensible entre les divers prélèvements.

Cette constatation nous impose d'étudier en premier lieu, cette dispersion face aux imprécisions de la mesure.

Nous formulerons donc l'hypothèse que chaque observation x_i pour un même élément, et quelle que soit la situation du prélèvement, est issue d'un même ensemble qui présente une loi de distribution normale, dont on calcule la moyenne $\bar{x}$, la variance σ et le coefficient de variation $\frac{\bar{x}}{\sigma}$.

Nous comparons le coefficient de variation ainsi obtenu avec celui déduit du tableau 28 et de tableaux similaires, dressés à partir du standard BCR₁ et des basaltes lunaires (Colonne 5 - Tableau 77), le second exprimant les imprécisions de mesure sur un matériau homogène. Ainsi, se dégage la possibilité de déterminer si la dispersion observée est liée à la mesure ou si elle est liée à l'hétérogénéité de la poterie, compte tenu bien sûr de la précision actuelle de nos mesures.

L'examen de la dispersion de l'abondance des éléments, eu égard aux imprécisions de la mesure, indique clairement qu'un prélèvement, quel qu'il soit, caractérise notre poterie par les éléments Ce, Cr, Cs, Fe, La, Sc, Th, pour autant que ces éléments soient présents dans chacun des prélèvements.

Les argiles ayant servi à fabriquer la poterie et les engobes intérieur et extérieur ont les mêmes teneurs en cérium, en chrome, en fer, et en scandium. Cette constatation, associée au fait que les valeurs du cérium, du chrome et du scandium sont différentes de celles de l'environnement, montre que les 3 éléments cités sont sans aucun doute parmi les éléments traces les plus utiles pour discerner la situation géographique des carrières d'origine de l'argile d'une poterie.*

Nous verrons en outre que le chrome et le scandium sont liés au réseau des silicates (TAUSON 1956), ce qui leur assure une faible mobilité chimique.

Le césium différencie l'environnement des argiles des engobes, et l'argile de la poterie.

* L'hypothèse archéologique est que les argiles servant à fabriquer l'engobe, proviennent d'une même région géographique que celles servant à façonner la poterie.

Tableau 77

éléments	$\tilde{x}$	δ	$\frac{\tilde{x}}{\delta}$	$(\frac{\tilde{x}}{\delta})$ mesure	éléments	$\tilde{x}$	δ	$\frac{\tilde{x}}{\delta}$	$(\frac{\tilde{x}}{\delta})$ mesure
Sb	1,8	0,4	4,5	12	As	2,4	0,5	4,8	11
Ba	463	121	3,8	14	Fe %	0,82	0,04	20,5	17
Ca	5900	1920	3,1	25	Ta	255	20,7	12,3	23
Na %	0,146	0,008	18	21	Ir	1,84	0,46	4,0	11
K %	1,40	0,13	11	23	Mo	21,3	16	1,3	9,4
Rb	107	20	5,3	15	Ga	24,8	3,7	6,7	10
Gi	650	96	6,7	18,5	Hf	20,4	0,4	51,0	7,8
Yb	4,4	0,7	6,2	8,3	Zr	580	54	10,7	14,5
Tm _{ppb}	450	26	17,3	18,5	TH	18,7	1,9	9,8	5,6
Tb	2,2	0,7	3,1	9,3	Cs	32,3	1,8	17,9	15
Eu	1,8	0,2	9	13,5	Sc	14,4	0,3	48,0	20
Nd	57,3	33,4	1,7	8,6					
Ce	80	4,4	18,1	8,9					
La	64	3,5	18,2	15,3					
Cr	101	2,3	13,0	23					
Co	3,3	0,35	9,4	21					
Cu	38	6	6,3	12					

L'hétérogénéité constatée peut incomber à la quantité limitée de notre prélèvement entre 50 et 100 mj, c'est pourquoi nous avons réitéré l'opération précédente en considérant le col, la panse ou le fond. Nous recensons ainsi 5 éléments supplémentaires : As, Eu, Lu, K et Na.

L'arsenic permet de discriminer très nettement entre l'environnement et la poterie. Au demeurant, la teneur de l'engobe extérieur et de l'engobe intérieur, et la teneur des prélèvements a et c du col, de la panse et du fond attestent sans la moindre ambiguïté que l'arsenic ne s'échange pas facilement avec l'environnement. Il semble du reste, que l'arsenic remplisse les microfissures entre les divers cristaux (GONI 1966), ce phénomène s'effectuant cependant de façon hétérogène.

Le potassium et le sodium, en plus grande quantité dans les argiles des engobes, ne sont apparemment pas des éléments favorables à la caractérisation des carrières d'origine, car leur teneur reste très certainement soumise à la technologie de fabrication. Associons cette remarque avec celle sur le césium, le rapport K/Cs ou Na/Cs se révèle d'un intérêt certain.

Enfin le lutetium, l'europium, le césium, présentent un accroissement des teneurs du fond vers le col et du col vers la panse. L'examen des teneurs des engobes n'autorise pas de conclure sur le rôle de l'environnement, bien que le rayon de courbure de la panse soit un élément favorable pour l'échange avec l'écosystème de conservation. Si l'on convient avec Vinagrodov (VINAGRODOV 1959) que ces éléments se trouvent "généralement en quantité infime en substitution isomorphe dans les minéraux", seule une raison technologique de fabrication parviendrait à expliquer ce phénomène.

En ce qui concerne les terres rares, nous avons choisi de présenter nos résultats (Fig. 33) en recourant à une référence classique, celle des argiles schisteuses de Haskin (HASKIN et al 1967) (Tableau 79).

Tableau 79

Terres rares	Templeton - Dauben Rayon - ionique	Abondance (p.p.m)	Facteur
La	1 061 A	32	0,0313
Ce	1 034	73	0,0137
Pr	1 013	7,9	0,127
Nd	995	33	0,0303
Sm	964	5,7	0,175
Eu	950	1,24	0,806
Gd	938	5,21	0,192
Tb	923	0,85	1,18
Dy	908	-	-
Ho	894	1,04	0,962
Er	881	3,4	0,294
Tm	869	0,50	2,00
Yb	858	3,1	0,323
Lu	848	0,48	2,08

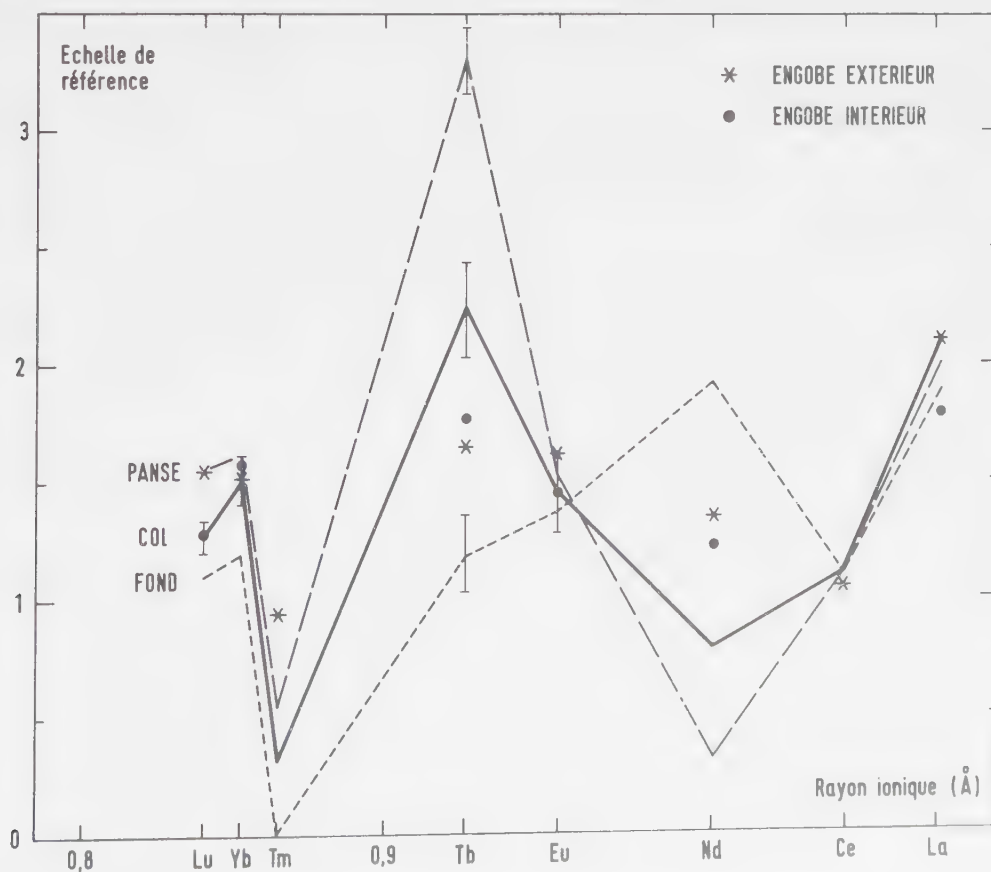


Fig. 33 - Distribution des terres rares

Aux erreurs de mesure près, le profil de répartition des terres rares est le même pour le col, la panse le fond, et les engobes, sauf pour la néodyme et le terbium ; en effet nous observons pour le fond, soit un très net enrichissement, soit un très net appauvrissement en ces deux éléments.

Arrêtons nous à comparer ce profil avec celui extrait d'une étude précédente (DELCROIX, PHILIPPOT 1972), qui fait état de 5 céramiques notées F G H J K ; F, G, H provenant de Doué la Fontaine et datées du X^{ème} siècle, (G et H ont une très grande ressemblance typologique et ont été trouvées au même emplacement). J et K proviennent du château de CAEN ; J est datée de la 2^{ème} moitié du XIII^e siècle et K circa 1330. Ce graphique ne cache pas que le seul examen du profil des terres rares est insuffisant.

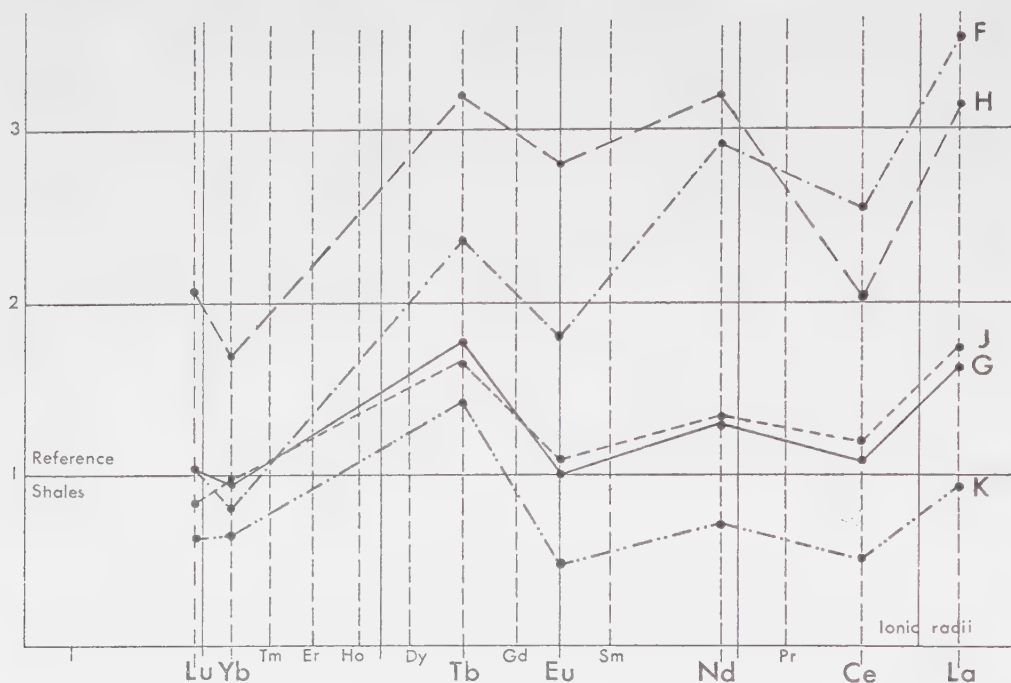


Fig. 34 : Profil des terres rares de 5 céramiques médiévales
(DELCROIX, PHILIPPOT 1972)

De l'étude des corrélations se dégagent des rapports très étroits entre le Cs et l'Eu.

La seule détermination de l'abondance des éléments dans notre céramique est donc insuffisante pour définir géochimiquement une poterie, puisqu'elle ne prend en compte qu'un nombre restreints d'éléments.

2 - ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELEMENTS

Sensibles à cette faiblesse qui n'a rien de surprenant d'ailleurs, nous avons alors examiné la distribution des éléments au sein de la poterie. Pour les éléments autres que les terres rares, nous avons suivi l'exemple de EHMANN et SCHOWALTER (EHMANN, SCHOWALTER 1971) et recherché des corrélations fortes ou très fortes entre les divers éléments au niveau des échantillons col, panse et fond, engobe extérieur et engobe intérieur (Tableau 78).

Tableau 78

	As	Ba	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	Hf	Ir	K	Mo	Na	Rb	Sc	Ta	Th	Zr
As																		
Ba			F		F												T.F.	
Co		F		F			T.F.		F		F		F					
Cr			F															
Cs											F		F					
Cu																		
Fe			T.F.															
Ga																		
Hf			F										F					F
Ir																		
K			F		F								T.F.	F			F	
Mo																		
Na			F		F				F		T.F.							
Rb											F							
Sc																	T.F.	
Ta																		
Th	T.F.										F					T.F.		
Zr									F									

Nous avons répété l'étude de la distribution des éléments pour chaque prélèvement, les corrélations qui subsistent sont : Co - Fe, Hf - Zr.

Le profil de répartition des terres rares est beaucoup plus fructueux. Néanmoins, un seul des prélèvements ne suffirait à caractériser avec précision l'allure de la courbe de répartition des terres rares.

3 - CONCLUSION

Nous avons montré que la distribution des éléments traces ou mineurs est hétérogène dans la poterie.

Cette conclusion aboutit tout naturellement à porter l'attention sur la nécessité d'établir les principes qui régissent l'abondance et la distribution des éléments chimiques au sein d'une céramique. Dans ce sens, il s'agit d'abord de rechercher la localisation primaire des éléments dans le réseau cristallin des minéraux constitutifs de la poterie et ensuite de distinguer la forme sous laquelle ces éléments apparaissent. Cette recherche pourrait s'appuyer sur 3 auteurs :

- TAUSON (1956) qui a classé les éléments en traces présents dans une roche en éléments silicatés et extrasilicatés. Sous la forme silicatée, on rencontre des éléments du type Sc, Ti, Va, Cr, Co, ceux-ci seraient liés au réseau des silicates ; leur propriété fondamentale serait une très faible mobilité chimique, c'est-à-dire que leur dispersion croît avec la destruction du minéral qui les renferment. Par contre, sous la forme extrasilicatée, les éléments se trouveraient hors du réseau, sous forme de composés simples et migreraient facilement. Dans cette dernière catégorie, s'inscrivent le cuivre, le molybdène, le tantale.

- GONI (1966), qui a montré que les éléments en traces se trouvaient rarement incorporés dans le réseau cristallin, mais très fréquemment dans les discontinuités naturelles du milieu. GONI en déduit une systématique de localisation des éléments en traces, il distingue les éléments en traces, situés hors du réseau avec localisation intercristalline ou intracristalline, et les éléments en traces, substitués diadochiquement. Il note en plus que ce sont les défauts, surtout des surfaces des cristaux, et moins leur structure ou leur composition chimique, qui régissent l'accumulation des impuretés. Ces défauts sont donc une conséquence de l'histoire de la poterie - argile d'origine, technologie de fabrication et phénomènes d'altération.

- Enfin VINAGRODOV (1959) qui propose de classer les éléments à faible teneur en "éléments rares (Terbium, lutetium...) qui se trouvent généralement en quantités infimes en substitution isomorphe dans les minéraux et qui ne sont que rarement exprimés comme minéraux" ; "éléments mineurs" (Zirconium, Titane, Chrome, Baryum) qui forment couramment des minéraux isolés ; "éléments dispersés" (Rubidium, Gallium) qui ne sont jamais exprimés comme minéraux.

Cette recherche d'un intérêt autant théorique que pratique, pour aboutir à la connaissance géochimique approfondie de chacun des éléments supposerait des moyens analytiques puissants. Là n'était pas notre but.

CONCLUSION

Le but de notre entreprise était d'apporter une réponse à la question : "est-il possible de caractériser une poterie par l'analyse d'une quelconque de ses parties, compte tenu de la dispersion liée à la méthode analytique employée".

Afin de pouvoir trancher, il a fallu exposer in extenso la méthode d'analyse utilisée, ainsi que ses sources d'erreur. Soulignons que la méthodologie suivie n'a encore fait l'objet d'aucune publication de la part de son initiateur. Il a fallu aussi procéder à l'examen du profil de distribution des éléments majeurs et de traces de notre poterie, en relation avec les engobes et l'environnement.

Ces dispositions nous conduisent désormais à diviser nos conclusions en deux chapitres.

Les résultats fondamentaux de l'étude de la méthode monostandard sont :

- pouvoir doser les éléments en valeur absolue, sans qu'ils soient présents pour autant dans notre moniteur de flux, avec une précision de $5,5\% + \frac{2\sqrt{N}}{2}$, et en valeur relative avec une précision de $2\% + \frac{2\sqrt{N}}{N}$, N étant le nombre de désintégrations recueillies ;
- disposer d'une "bibliothèque" des énergies des transitions gamma rencontrées, chacune des énergies étant compatibles avec toute autre énergie, à mieux que 0,2 KeV près,
- connaître à 1% près la valeur du produit de l'intensité de désintégration gamma par la section efficace, et ceci pour la plus grande partie des radioisotopes rencontrés après irradiation.

Ces conclusions nous permettent d'envisager le développement de la méthode et ses espoirs :

- amélioration de la connaissance des énergies des transitions gamma des radioisotopes rencontrés après irradiation ;
- amélioration de la connaissance du flux en choisissant un moniteur de flux formé d'éléments qui présentent le moins d'interférence et, par là-même, la plus faible dispersion expérimentale ;
- amélioration du rendement de la détection dans la zone d'énergie supérieure à 2,5 MeV ;
- connaissance des schémas de désintégration ;
- connaissance des valeurs absolues des sections efficaces.

Signalons en outre, que la méthodologie suivie est directement applicable à l'analyse par neutrons rapides, pour autant que l'on détermine les principaux paramètres nucléaires rentrant en jeu.

L'étude du profil géochimique nous a servi à dégager certains éléments susceptibles de bien caractériser notre céramique, comme le chrome, le scandium et le cérium, ou encore certains rapports comme les rapports Co/Fe Hf/Zr, le profil des terres rares, ou, dans une mesure plus large, les corrélations du tableau, auxquelles on peut ajouter le rapport Cs/Eu.

Malgré cela, l'hétérogénéité de la distribution des éléments dans la poterie nécessite de concevoir une méthodologie d'étude pour "quantifier" la détermination des éléments traces. Ce résultat pourrait être éventuellement atteint par l'étude d'un très grand nombre d'analyses.

Nous proposons donc d'examiner systématiquement la localisation des éléments analysés au sein du réseau cristallin de la poterie, et de préciser si les éléments constituent ou ne constituent pas des minéraux.

Nous aurons donc recours à la microscopie électronique, à la minéralogie et à la pétrographie.

Nous définirons ensuite leur mode de fixation et tenterons alors d'établir les liens entre la localisation des éléments et leur comportement au cours des phénomènes de transport et d'accumulation lors de la fabrication de la céramique, ou au cours des phénomènes d'altération lors de la conservation de celle-ci dans son écosystème de conservation archéologique. Beaucoup d'éléments traces en effet, sont le plus souvent accrochés à leur support par une énergie très faible.

C'est à ce prix seulement que nous pourrons énoncer une véritable définition géochimique d'une poterie et que nous pourrons progresser de la poterie vers la notion de province archéogéochimique, notion sans laquelle il est permis de douter de l'analyse du matériel archéologique.

ANNEXE I

L'annexe I résume pour chacun des radioisotopes rencontrés dans notre étude les valeurs proposées pour l'énergie E des transitions gamma et leurs intensités.

Ces valeurs sont comparées à celles publiées par :

- (a) AUBIN et al (1969)
- (b) BAER (1968)
- (c) BOULANGER (1969)
- (d) GORDON et al (1968)
- (e) GREENWOOD et al (1970)
- (f) HELMER et al (1971)
- (g) JARDINE (1971)
- (h) LEDERER (1967)
- (i) NUCLEAR DATA TABLE (1971)
- (j) RAESIDE (1970)
- (k) WILLET (1970)

En toute rigueur, la valeur de l'intensité de désintégration dépendant de la section efficace, la comparaison ne peut être que relative.

AS 76				AU 198			
E (KeV)	S	E (KeV)	S	E (KeV)	S	E (KeV)	S
559,080	0,419	(i) 559,10	(i) 0,446	411,853	0,95	(e) 411,794	(i) 0,95
657,174	5,31.10 ⁻²	657,00	6,3.10 ⁻²	676,264	8,00.10 ⁻³	675,879	1,00.10 ⁻²
1216,312	3,52.10 ⁻²	1216,20	3,4.10 ⁻²	1088,119	2,00.10 ⁻³	1087,696	2,00.10 ⁻³
563,255	1,60.10 ⁻²	563,10	1,6.10 ⁻²	CA 47			
1228,872	1,10.10 ⁻²	1228,60	1,6.10 ⁻²	1297,110	0,71	(i) 1297,10	(i) 0,76
1212,802	1,08.10 ⁻²	1213,30	1,6.10 ⁻²	489,444	6,0.10 ⁻²	489,20	6,4.10 ⁻²
2096,397	5,73.10 ⁻³	2096,60	6,0.10 ⁻³	807,853	6,0.10 ⁻²	807,90	6,4.10 ⁻²
655,624	3,10.10 ⁻³	655,40	4,5.10 ⁻³	FILS SC 47			
2111,448	2,85.10 ⁻³	2111,10	3,3.10 ⁻³	159,400	0,676	(h) 159	(h) 0,73
1787,994	2,80.10 ⁻³	1787,80	3,2.10 ⁻³	CE 141			
1439,253	2,52.10 ⁻³	1439,40	2,6.10 ⁻³	145,420	0,47	(e) 145,441	(h) 0,48
1869,982	2,00.10 ⁻³	1873,0	5,0.10 ⁻⁴	CO 60			
571,688	1,08.10 ⁻³	572,0	2,0.10 ⁻³	1332,460	1,0	(e) 1332,491	(h) 1,0
867,508	7,80.10 ⁻⁴	869,0	1,5.10 ⁻³	1173,250	0,99	1173,241	1,0
2655,462	7,80.10 ⁻⁴	2655	5,0.10 ⁻⁴	CR 51			
2429,113	3,76.10 ⁻⁴	2430	5,0.10 ⁻⁴	319,95	0,1	(e) 320,078	(h) 9.10 ⁻²
BA 131				CS 134			
496,100	0,311	(h) 496,3	0,38	604,750	0,9226	(c) 604,65	(c) 0,978
123,820	0,235	123,73	0,29	795,740	0,8359	795,85	0,854
216,100	0,163	216,01	0,19	569,350	0,1330	569,35	0,149
373,130	0,101	373,15	0,12	802,192	8,03.10 ⁻²	802,16	8,7.10 ⁻²
248,560	3,57.10 ⁻²	249,36	2,9.10 ⁻²	563,027	7,83.10 ⁻²	563,040	8,0.10 ⁻²
486,520	2,07.10 ⁻²	486,6	2,2.10 ⁻²	1365,213	3,23.10 ⁻²	1365,20	3,3.10 ⁻²
239,620	1,87.10 ⁻²	239,56	2,2.10 ⁻²	1167,709	1,93.10 ⁻²	1167,69	2,2.10 ⁻²
133,670	1,85.10 ⁻²	133,54	2,1.10 ⁻²	475,32	1,34.10 ⁻²	475,32	1,5.10 ⁻²
404,090	1,20.10 ⁻²	(i) 404,30	(i) 6,7.10 ⁻³	1038,320	1,00.10 ⁻²	1038,36	1,1.10 ⁻²
585,290	9,3.10 ⁻³	585,10	6,9.10 ⁻³	CU 64			
1048,000	9,1.10 ⁻³	1048,20	7,8.10 ⁻³	511,006	0,333	(h) 511	(h) 0,38
924,180	5,71.10 ⁻³	924,40	4,0.10 ⁻³	1346,114	5.10 ⁻³	(i) 1345,8	(i) 5.10 ⁻³
92,280	5,68.10 ⁻³	92,20	3,7.10 ⁻³				
475,980	4,20.10 ⁻³	480,60	3,0.10 ⁻³				

E (KeV)	S	E (KeV)	S				
EU 152				FE 59			
121,870	0,322	(a) 121,78	(h) 0,37	1099,260	0,56	(k) 1099,232	(h) 0,565
344,150	0,305	344,31	0,45	1291,600	0,436	1291,572	0,432
1407,920	0,208	1408,02	0,34	192,261	$2,76 \cdot 10^{-2}$	192,344	$2,8 \cdot 10^{-2}$
964,230	0,146	964,01	0,24	142,610	$9,46 \cdot 10^{-3}$	142,648	$8,0 \cdot 10^{-3}$
1112,080	0,143	1112,04	0,22	334,870	$1,79 \cdot 10^{-3}$	(i) 334,80	(c) $7,0 \cdot 10^{-3}$
778,850	0,117	778,87	0,20	GA 72			
367,600	$9 \cdot 10^{-2}$	367,80	$1,4 \cdot 10^{-2}$	3107,932	1,00		
1085,970	$8,3 \cdot 10^{-2}$	1085,83	0,17	834,200	0,920	833,9	1,0
244,670	$7,6 \cdot 10^{-2}$	244,66	0,13	2211,705	0,365	2201,6	0,27
867,300	$3,6 \cdot 10^{-2}$	867,33	$6,3 \cdot 10^{-2}$	630,333	0,236	629,9	0,255
443,850	$2,85 \cdot 10^{-2}$	443,98	$5,0 \cdot 10^{-2}$	2507,390	0,200	2507,70	0,13
411,040	$1,8 \cdot 10^{-2}$	411,13	$3,8 \cdot 10^{-2}$	2490,700	0,1032	2491,0	$7,8 \cdot 10^{-2}$
1299,340	$1,7 \cdot 10^{-2}$	(h) 1299,0	$2,6 \cdot 10^{-2}$	1860,406	$7,86 \cdot 10^{-2}$	1861,1	$5,5 \cdot 10^{-2}$
1213,400	$1,42 \cdot 10^{-2}$	(h) 1213,10	$2,2 \cdot 10^{-2}$	1597,407	$4,90 \cdot 10^{-2}$	1596,8	$4,4 \cdot 10^{-2}$
295,969	$4,07 \cdot 10^{-3}$	(a) 295,97	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1233,711	$2,74 \cdot 10^{-2}$		
EU 152 M1				970,196	$1,09 \cdot 10^{-2}$	970,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$
841,430	0,131	(h) 841,6	(h) 0,12	2844,029	$5,00 \cdot 10^{-3}$	2843,9	$4,3 \cdot 10^{-3}$
963,380	0,117	963,3	0,10	2845,140	$4,30 \cdot 10^{-3}$		
121,870	$8 \cdot 10^{-2}$	121,79	0,14	1712,420	$4,00 \cdot 10^{-3}$	1710,9	$4,0 \cdot 10^{-3}$
971,130	$1,35 \cdot 10^{-2}$	(c) 970,3	(i) $5 \cdot 10^{-3}$	336,740	$1,09 \cdot 10^{-3}$	336,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$
1313,960	$1,19 \cdot 10^{-2}$	1314,7	$1,2 \cdot 10^{-2}$	HF 181			
1388,980	$8,7 \cdot 10^{-3}$	1389,3	$1,1 \cdot 10^{-2}$	481,970	0,783	(h) 482,17	(h) 0,81
EU 154				132,970	0,498	133,02	0,40
1274,300	0,42	(j) 1274,69	(h) 0,40	345,660	0,1680	345,91	0,13
122,916	0,40	123,070	0,38	136,380	$7,69 \cdot 10^{-2}$	136,86	$1,7 \cdot 10^{-2}$
723,550	0,19	723,430	0,23	474,650	$1,69 \cdot 10^{-2}$	(i) 476,0	(i) $1,7 \cdot 10^{-2}$
248,090	$6,6 \cdot 10^{-2}$	247,939	$8,4 \cdot 10^{-2}$	615,150	$1,20 \cdot 10^{-3}$	615,5	$2,0 \cdot 10^{-3}$
GD 153				IR 194			
103,270	0,60	(h) 103,18	(h) 0,24	328,600	0,330	(i) 328,50	(i) 0,10
97,660	0,317	97,43	0,31	293,400	$6,50 \cdot 10^{-2}$	293,4	$2,0 \cdot 10^{-2}$
75,293	$9,00 \cdot 10^{-4}$	(i) 75,4	(i) $9,1 \cdot 10^{-4}$	1635,496	$2,39 \cdot 10^{-2}$		

E (KeV)	S	E (KeV)	S				
				IR 192		LU 177	
316,512	0,810	(e) 316,496	(i) 0,81	113,030	$7,02 \cdot 10^{-2}$	(h) 112,97	(h) $2,8 \cdot 10^{-2}$
468,229	0,670	468,062	0,49	208,340	$5,17 \cdot 10^{-2}$	208,36	$6,1 \cdot 10^{-2}$
308,400	0,300	308,437	0,30	321,020	$1,90 \cdot 10^{-3}$	321,4	$1,0 \cdot 10^{-3}$
295,959	0,240	295,945	0,29	LU 177M			
604,569	0,117	604,401	$9 \cdot 10^{-2}$	228,390	1,00	(i) 228,4	(i) 0,37
612,470	$7,39 \cdot 10^{-2}$	612,444	$6 \cdot 10^{-2}$	304,050	1,00	305,5	$1,8 \cdot 10^{-2}$
588,638	$4,10 \cdot 10^{-4}$	588,569	$4 \cdot 10^{-2}$	153,325	0,170	153,3	0,17
884,360	$4,00 \cdot 10^{-4}$	884,523	$4 \cdot 10^{-3}$	105,309	0,130	105,3	0,13
136,341	$2,00 \cdot 10^{-4}$	(i) 136,3	$2 \cdot 10^{-3}$	174,330	0,130		
				K 42		MO 99	
1525,000	0,170	(h) 1524,2	(h) 0,18	140,500	0,832	(i) 104,50	(i) 0,95
312,67	$2 \cdot 10^{-3}$	318,9	$2 \cdot 10^{-3}$	739,599	0,1200	739,7	0,14
				181,760	$8,60 \cdot 10^{-2}$	181,1	$7,6 \cdot 10^{-2}$
				LA 140		778,280	$2,70 \cdot 10^{-2}$
1596,610	1,00	(b) 1596,58	(h) 0,955	778,2	$4,8 \cdot 10^{-2}$	778,2	$4,8 \cdot 10^{-2}$
486,855	0,424	487,029	0,47	366,460	$1,28 \cdot 10^{-2}$	366,4	$1,4 \cdot 10^{-2}$
815,820	0,224	815,801	0,27	142,512	$9,000 \cdot 10^{-3}$	142,6	$9,0 \cdot 10^{-3}$
328,600	0,1865	328,768	0,24	411,820	$2,40 \cdot 10^{-4}$	411,5	$2,4 \cdot 10^{-4}$
925,410	$6,02 \cdot 10^{-2}$	(h) 925,24	$6,5 \cdot 10^{-2}$	NA 24			
867,846	$4,98 \cdot 10^{-2}$	867,82	$5,4 \cdot 10^{-2}$	1368,700	1,00	(g) 1368,526	(h) 1,0
751,670	$3,88 \cdot 10^{-2}$	751,83	$4,3 \cdot 10^{-2}$	2753,800	1,00	2754,098	1,0
2521,830	$3,36 \cdot 10^{-2}$	(i) 2521,8	(i) $3,25 \cdot 10^{-2}$	ND 147			
432,820	$2,47 \cdot 10^{-2}$	(h) 432,530	(h) $3,3 \cdot 10^{-2}$	91,120	0,21	(h) 91,10	(h) 0,28
919,690	$1,980 \cdot 10^{-2}$	(k) 919,63	$2,4 \cdot 10^{-2}$	531,293	0,10	531,01	0,12
241,770	$2,24 \cdot 10^{-3}$	(i) 241,9	(i) $5,5 \cdot 10^{-3}$	686,691	$6,0 \cdot 10^{-3}$	(i) 685,9	(i) $6,0 \cdot 10^{-3}$
2348,281	$7,56 \cdot 10^{-3}$	2348,2	$8,2 \cdot 10^{-3}$	RB 86			
109,770	$4,60 \cdot 10^{-3}$	109,6	$2,2 \cdot 10^{-3}$	1076,966	$8,8 \cdot 10^{-2}$	(h) 1077,2	(h) $8,8 \cdot 10^{-2}$
266,683	$4,12 \cdot 10^{-3}$	266,5	$5,1 \cdot 10^{-3}$	SC 46			
173,529	$2,82 \cdot 10^{-3}$			1120,530	1,00	(k) 1120,509	(k) 1,00
131,871	$1,00 \cdot 10^{-5}$	131,1	$4,55 \cdot 10^{-3}$	889,180	0,93	889,264	1,00

E (KeV)	S	E (KeV)	S	E (KeV)	S	E (KeV)	S
SB 122				TA 182			
563,920	0,640	(d) 565,5	(d) 0,66	67,835	0,42	(e) 67,750	(h) 0,394
692,640	$3,30 \cdot 10^{-2}$	(i) 692,8	$3,27 \cdot 10^{-2}$	1121,350	0,37	1121,280	0,34
1257,250	$6,90 \cdot 10^{-3}$	1256,8	$6,5 \cdot 10^{-3}$	1221,490	0,2312	1221,384	0,244
1140,808	$6,90 \cdot 10^{-3}$	1140,0	$7,0 \cdot 10^{-3}$	1189,190	0,1685	1189,030	0,150
SB 124				1231,030	0,1115	1230,997	0,12
602,980	0,99	(d) 602,50	(d) 0,97	222,080	$9,8 \cdot 10^{-2}$	222,106	$7,6 \cdot 10^{-2}$
1691,060	0,529	1691	0,50	152,330	$8,2 \cdot 10^{-2}$	152,432	$7,4 \cdot 10^{-2}$
722,840	0,106	(i) 722,8	(i) 0,106	100,270	$5,9 \cdot 10^{-2}$	100,105	0,14
646,081	$7,35 \cdot 10^{-2}$	645,8	$7,1 \cdot 10^{-2}$	229,300	$3,6 \cdot 10^{-2}$	229,318	$3,4 \cdot 10^{-2}$
2091,239	$5,97 \cdot 10^{-2}$	2091,2	$5,2 \cdot 10^{-2}$	263,556	$3,5 \cdot 10^{-2}$	264,068	$3,5 \cdot 10^{-2}$
1368,396	$2,60 \cdot 10^{-2}$	1368,3	$2,45 \cdot 10^{-2}$	179,269	$3,2 \cdot 10^{-2}$	179,390	$3,2 \cdot 10^{-2}$
713,785	$2,26 \cdot 10^{-2}$	713,7	$2,28 \cdot 10^{-2}$	84,287	$2,9 \cdot 10^{-2}$	84,678	$2,9 \cdot 10^{-2}$
1044,993	$1,82 \cdot 10^{-2}$	1045,1	$1,84 \cdot 10^{-2}$	156,200	$2,9 \cdot 10^{-2}$	156,385	$2,9 \cdot 10^{-2}$
968,243	$1,79 \cdot 10^{-2}$	968,3	$1,72 \cdot 10^{-2}$	65,524	$2,8 \cdot 10^{-2}$	65,72	$2,7 \cdot 10^{-2}$
1436,616	$1,29 \cdot 10^{-2}$			1257,112	$1,6 \cdot 10^{-2}$	1257,398	(i) $1,6 \cdot 10^{-2}$
709,266	$1,25 \cdot 10^{-2}$	709,3	$1,34 \cdot 10^{-2}$	1273,674	$6,9 \cdot 10^{-3}$	1273,711	(i) $6,9 \cdot 10^{-3}$
1355,344	$1,01 \cdot 10^{-2}$	1354,9	$6,4 \cdot 10^{-3}$	PA 233			
790,544	$6,85 \cdot 10^{-3}$	790,8	$7,0 \cdot 10^{-3}$	311,690	0,303	(h) 311,9	(h) 0,34
SM 153				98,380	0,137	98,44	0,16
103,270	0,280	(j) 103,170	(h) 0,28	299,830	$7,20 \cdot 10^{-2}$	300,2	$6,3 \cdot 10^{-2}$
69,588	0,120	69,675	$5,4 \cdot 10^{-2}$	94,560	$6,28 \cdot 10^{-2}$	94,66	$8,8 \cdot 10^{-2}$
97,660	$7,30 \cdot 10^{-3}$	97,429		111,040	$4,79 \cdot 10^{-2}$	111,31	$3,8 \cdot 10^{-2}$
TB 160				340,410	$3,49 \cdot 10^{-2}$	340,5	$3,9 \cdot 10^{-2}$
298,601	0,33	(f) 298,572	(h) 0,30	398,641	$1,50 \cdot 10^{-2}$	398,6	$1,1 \cdot 10^{-2}$
879,570	0,33	879,35	0,31	415,500	$1,50 \cdot 10^{-2}$	415,9	$1,5 \cdot 10^{-2}$
966,290	0,30	966,143	0,22	86,800	$1,34 \cdot 10^{-2}$	86,59	$1,7 \cdot 10^{-2}$
86,908	0,166	87,787	0,12	75,370	$8,0 \cdot 10^{-3}$	75,28	$8,2 \cdot 10^{-3}$
1178,180	0,15	1177,926	0,15	103,810	$7,0 \cdot 10^{-3}$	103,86	$6,6 \cdot 10^{-3}$
962,880	$9,0 \cdot 10^{-2}$	962,287	$9,0 \cdot 10^{-2}$	375,380	$6,0 \cdot 10^{-3}$	375,4	$6,0 \cdot 10^{-3}$
1272,112	$6,9 \cdot 10^{-2}$	1271,842	$7,0 \cdot 10^{-2}$	145,423	$4,39 \cdot 10^{-3}$	145,4	$4,4 \cdot 10^{-3}$
215,760	$4,5 \cdot 10^{-2}$	215,641	$4,2 \cdot 10^{-2}$	TM 170			
337,640	$4,0 \cdot 10^{-3}$	(i) 337,10	(i) $3,9 \cdot 10^{-3}$	84,500	0,23	(h) 84,26	(h) $3,3 \cdot 10^{-2}$
230,990	$1,0 \cdot 10^{-3}$	230,7	$1,0 \cdot 10^{-3}$				

E (KeV)	S		E (KeV)	S
ZR 95				
756,760	0,548	(f)	756,715	(h) 0,49
724,160	0,430		724,184	0,49
235,770	$2,45 \cdot 10^{-3}$			
NB 95 FILS				
765,780	0,99	(f)	765,786	(h) 0,99
YB 169				
62,850	0,90	(h)	63,11	(h) 0,45
197,810	0,336		197,97	0,33
177,250	0,213		177,23	0,21
307,650	0,194		307,68	0,10
94,770	0,191			
109,929	0,143		109,77	0,18
130,490	$8,50 \cdot 10^{-2}$		130,51	0,115
261,040	$1,3 \cdot 10^{-2}$	(i)	261,0	(i) $1,3 \cdot 10^{-2}$
118,234	$1,17 \cdot 10^{-2}$		118,2	$1,3 \cdot 10^{-2}$
YB 175				
396,152	0,113	(h)	396,1	(h) 0,059
113,470	$8,0 \cdot 10^{-2}$		113,81	$1,6 \cdot 10^{-2}$
282,390	$5,5 \cdot 10^{-2}$		282,6	$3,6 \cdot 10^{-2}$
249,860	$1,1 \cdot 10^{-2}$	(i)	251,3	(i) $2,0 \cdot 10^{-3}$
137,203	$7,5 \cdot 10^{-3}$		137,6	$1,0 \cdot 10^{-3}$
144,950	$7,1 \cdot 10^{-3}$	(h)	144,85	(h) $3,4 \cdot 10^{-3}$

BIBLIOGRAPHIE

E. ABBE (1906)

Über die Gesetz mässigkeit in der Verteilung der Fehler bei Beobachtungsreihen
Werke Bd2. Iena p 55-81.

Ph. ALBERT (1963)

L'analyse par radioactivation
Gauthier-Villars et Cie - Paris

O.U. ANDERS, W.H. BEAMER (1961)

Anal. Chem. 33 p 26.

G. AUBIN, J. BARETTE, G. LAMOUREUX and S. MONARO (1969)

Calculated relative efficiency for coaxial and planar Ge (Li) detectors.

Nuclear Instruments and methods 76 p 85-92

G. AUBIN, J. BARRETTE, M. BARRETTE and S. MONARO (1969)

Precision measurements of gamma ray intensities and energies in the decay of ^{152}G , ^{154}Eu , ^{56}Co , $^{110\text{m}}\text{Ag}$ and ^{125}Sb .

Nuclear Instruments and methods 76 p 93-99

A. ASPINALL, P.N. SLATER and P. MAYES (1968)

Neutron Activation analysis of Medieval Ceramics

Nature 217 p 388

BAER (1968)

Nuc. Phy. A 113 p 33

H. BALFET (1966)

La céramique comme document archéologique

Bulletin de la Société Préhistorique Française - Tome LXIII - fascicule 2 p 279 - Paris

J. BASS (1967)

Eléments de calcul des probabilités théoriques et appliquées

Masson - Paris

M. BIMSON (1969)

The examination of ceramics by X ray powder diffraction

Stud. Conser. 14 p 83-89

W.W. BLACK, R.L. HEATH (1967)

Measurement of some gamma ray energies suitable for routine energy calibration

Nuclear Physics vol. A90, p 650-656

A. BLANC (1964)

Les études en laboratoire sur la céramique antique.

Revue Archéologique de l'Est et Centre-Est n° 59-60 tome XV p 285

J.L. BLANKENSHIP (1969)

Design of low-noise vacuum - type pulse amplifier for semi-conductor radiation detector spectroscopy

I.E.E.E. Transactions on Nuclear Science V. NS 11 n° 3 p 373-381

V. BODIN (1956)

Technologie des produits de terre cuite

Gauthier Villars, Paris

R. BOUCHEZ, R. STEFANI, R. BOURGUILLLOT, A. CORNU (1972)

Analyse des poteries par spectrométrie de masse à étincelles.

Notes et Monographies techniques n° 2 C.R.A (CNRS)

J.P. BOULANGER (1969)

Traitement des informations en spectrométrie gamma. Application à l'étude des schémas de désintégration.

Rapport C.E.A. - R - 3590

D. BROTHWELL, T. MOLLESON, R. HARCOURT, PHK GRAY (1969)

The Application of X rays to the study of archeological Material

Science in Archaeology p 513-525, Thames and Hudson London

R.A. BROWN, G.Y. EWAN (1965)

Nuclear Physics 68 p 325

W.R. BURRUS, D. GOGERT (1962)

Application of computers to nuclear and radiochemistry

N.A.S. NS 3107 p 108

P.L. CHEVILLON, R. PANNETIER (1969)

Caractéristiques spectrométriques de l'émission γ des produits de fission. Analyse avec un détecteur.
"Germanium-Lithium" d'un uranium irradié.

Rapport Français CEA - R 3777

P. CINTAS (1950)

Céramique punique Klencksieck - Paris

K.L. CORP, H.A. GRECH (1965)

Nuclear Instruments and Methods 36 p 339

L. COURTOIS (1971)

Description physico-chimique de la céramique ancienne : la céramique de chypre au Bronze récent

Thèse U.E.R. Sciences Naturelles - Université de Clermont-Ferrand série DU n° 44

D.F. COVELL (1959)

Anal Chem. 234 p 1785

G. DEARNELEY, D.C. NORTHROP (1966)

Semi-conductor counters for nuclear radiations - Spon London

G. DELCROIX et J.C. PHILIPPOT

Neutron activation analysis by the "monostandard" method. Application to the study of ancient ceramics.

Preprint of the Proceedings of second International Conference on Forensic Activation Analysis.

Chap. 10. Glasgow 27-29 Sept. 1972 - J. Radional. Chem.

DUMAZET (1969)

Description d'une méthode de dépouillement des spectres

Nuclear Instruments and Methods 67 p 205-212

W.D. EHMANN, D.L. SCHOWALTER (1971)

Elemental Abundance Trends in the Australite Strewn Field by Non Destructive Neutron Activation.

In Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry, UNIVERSITETS FOR LAGET OSLO - BERGEN - TROMSØ

V.M. EMELEUS (1958)

Neutron activation as applied to trace element determination in pottery and coins

Archaeometry 1. p 6

EMOTO, YOSHIMICHI (1956)

Application of radioactivation analysis to antiques and art crafts

Sci. Pap. Japan antiques 13 p 37

A. FUBINI, F. TERRASI, I. VATA (1971)

A method to improve the energy calibration of a Ge (Li) spectrometer

Nuclear Instruments and Methods 92 p 309-311

E. FAIRSTEN, J. KAHN (1965 - 1966)

Nucleonics juillet 65, Septembre 65, Novembre 1965

janvier 66 et Mars 1966.

M. FEDEROFF (1972)

Calcul des conditions optimales en analyse par activation.

Conférence Internationale sur les tendances modernes de l'analyse par activation. Paris

F.J. FLANAGAN (1969)

U.S. Geological Survey standards - II. First compilation of data for the new U.S.G.S. rocks

Geochimica et Cosmochimica Acta, VM 33, p 81-120

M. FLEISCHER (1969)

U.S. Geological survey standards - I. Additional data on rocks G-1 and W-1, 1965 - 1967

Geochimica et Cosmochimica Acta, vol 33, p 65-79

J.C. GARDIN (1970)

A propos de l'ouvrage de D.L. Clarke. Analytical Archeology :

Revue archéologique 1970, fasc. 1, p. 117-122

Presse Universitaire de France - Paris

R.J. GEHRKE, J.E. CLINE and R.L. HEATH (1971)

Determination of relative photopeak efficiency and system linearity for Ge (Li) gamma-ray spectrometers.

Nuclear Instruments and Methods 91 p 349-356.

A.B. GILLESPE (1953)

Signal, Noise and Resolution in nuclear Counter Amplifiers

Mc Graw-Hill Book Company, New York.

G.E. GORDON, K. RANDLE, G.G. GOLES, J.B. CORLISS, M.H. BEESON, S.S. OXLEY (1968)

Instrumental activation analysis of standard rocks with high resolution γ rays detectors

Geochim. Cosmochim. Acta 32, p 369-396

J. GONI

Contribution à l'étude de la localisation de la distribution des éléments en traces dans les minéraux et les roches granitiques.

Mémoires du B.R.G.M. n° 45

F.S. GOULDING (1966)

Semi-conductor detectors for nuclear spectrometry

Nuclear Instruments and Methods 43 p 1-54

R.G. GREENWOOD, R.G. HELMER and R.J. GEHRKE (1970)

Precise comparison and measurement of gamma ray energies with a Ge (Li) detector.

Nuclear Instruments and methods 77 p 141-158.

R. GRIFFITHS (1971)

Calculated total efficiencies of coaxial Ge (Li) detectors

Nuclear Instruments and methods 91 p 377-379

R. GUNNINK, R.A. MEYER, J.B. NIDAY and R.P. ANDERSON (1968)

Precise determinations of high-energy gamma rays and errors in the pair peak method

Nuclear Instruments and Methods Vol. 65 p 26-30

G. HARBOTTLE (1970)

Neutron Activation analysis of potsherds from Knossos and Mycenae

Archaeometry 12, p 23-34

L.A. HASKIN, M.A. HASKIN, F.A. FREY, T.R. WILDEMAN (1967)

"Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths".

Symposium on the origin and distribution of the elements - Paris, Mars 8-11

R.G. HELMER, M. PUTMAN, D.H. GIPSON, R.L. HEATH (1965)

A non linear least square program for the determination of parameters of photo peaks by the use of a modified gaussian function

Rapport Americain IDO 17016

R.G. HELMER, R.G. GREENWOOD, R.J. GEHRKE (1971)

Precise comparison and measurement of gamma ray energies with a Ge (Li) detectors

Nuclear Instruments and Methods 96 p 173-196

M. HOCLET (1971)

Précision et étalonnage en énergie d'une chaîne de spectrométrie gamma

Rapport CEA - R - 4199.

D.J. HUGHES, S.A. HARVEY (1955)

Neutron cross sections

Brookhaven National Laboratory 325 - Upton - New York

J. INOUE (1971)

Square root transform for the analysis of quantum fluctuations in spectrum data.

Nuclear Instruments and Methods 91 p 581-585

L.J. JARDINE (1971)

University of California

Lawrence Radiation Laboratory

Report N° U.C.R.L. 20476

L.J. JARDINE (1971)

Relative intensity calibration of a Ge (Li) gamma-ray spectrometer

Nuclear Instruments and Methods 96 p 259-262

T. KATOH, Y. YOSHIKAWA (1962)

Nucl. Phys. 32 p 5

CH. LAHANIER (1970)

La radiocristallographie et l'analyse par spectrométrie de fluorescence X appliquées à la connaissance des objets de musée.

Annales du Laboratoire de Recherche des Musées de France p 25

CH. LAHANIER, G. PIGEAT (1972)

Etude interlaboratoire de cinq céramiques médiévales proposées comme étalons archéologiques non conducteurs.

Annales du Laboratoire de Recherche des Musées de France p 47-66

P. LAPADU HARGUES (1968)

Conférences de Géochimie

Plein Air Service Ed. Clermont-Ferrand

G. LEDERER, J.M. HOLLANDER, I. PERLMAN (1967)

Table of isotopes - Sixth Edition New-York, London, Sydney, Wiley

J.M.A. LENIHAN, S.J. THOMSON (1965)

Activation Analysis ; Principles and applications

Academic Press London

Y.V. LINNIK (1963)

Méthode des moindres carrés

Dunod - Paris

J.B. MARION (1968)

Gamma-ray calibration energies

Nuclear Data Vol. A4 p 301-319

MARISCOTTI (1967)

Method for automatic identification of peaks in the presence of background and its application to analysis

Nuclear Instruments and Methods 50 p 309-320

P. MEYERS (1968)

Non destructive activation analysis with protons, deutérons et "gamma" photons.

In "Practical aspects of activation analysis with charged particles".

Comptes-rendus de la Conférence de Liège (1967) - Euratom. Bruxelles

NUCLEAR DATA Tables (1971)

Academic Press New York et London

R.H. PEHL, F.S. GOULDING (1970)

Recent observations in the fano factor in germanium

Nuclear Instruments and Methods 81 p 329-330

J. PERDIJON (1967)

L'analyse par activation. Traitement des informations en spectrométrie gamma après irradiation aux neutrons.

Masson - Paris

I. PERLMAN, F. ASARO (1969)

Deduction of provenience of pottery from trace element analysis

Rapport U.C.R.L. 17937

I. PERLMAN, F. ASARO (1969)

Pottery analysis by neutron activation

Archaeometry 11 p 21-52

J.C. PHILIPPOT (1970)

Automatic processing of diode spectrometry results.

IEEE Transactions on Nuclear Science, Vol. NS-17 (3) p 446-488

J.C. PHILIPPOT et G. DELCROIX (1972)

Analyse non destructive d'éléments majeurs et de traces. Etude de cinq céramiques médiévales.

Notes et Monographies Techniques n° 1 - C.R.A. (C.N.R.S.)

P. QUITTNER (1969)

Peak area determination for Ge (Li) detector data

Nuclear Instruments and Methods 76 p 155-124.

D.E. RAESIDE, J. REIDY, M.L. WIEDENBECK (1967)

Nuclear Physics A 98 p 54

D.E. RAESIDE (1970)

Nuclear Instruments and Methods 87 p 7-11

E.E. RICHARDS, K.F. HARTLEY (1960)

Spectrographie analysis of Romano British pottery, Nature 185 p 194-196

M. ROBERT (1968)

Utilisation d'un minerai d'uranium pour l'étalonnage global de spectromètres gamma

Rapport C.E.A - R - 3692

ROBINSON (1970)

A computer program for the determination of accurate gamma ray line intensities from germanium spectra

Nuclear Instruments and Methods 78 p 120-124

L. SALMON (1961)

Nuclear Instruments and Methods 14 p 193

E.V. SAYRE, R.W. DODSON (1957)

Neutron activation study of Mediterranean potsherds.

Americ. J. Archaeol 61 p 35

E.V. SAYRE, CHAN LUI-HEUNG (1971)

High Resolution Gamma Ray Spectroscopie Analyses of Mayan Fine Orange Pottery

in Science and Archaeology. Ed Robert H Brill

M.I.T Press Cambridge, Massachusetts and London, England.

F.E. SENFTLE, H.D. MOORE, D.B. LEEP, A. EL-KADY, D. DUFFEY (1971)

Analytical sensitivities and energies of thermal neutron capture gamma rays.

Nuclear Instruments and Methods 93 p 425-459

J.J. SAMUELI, J. PIGNERET et SARAZINC (1968)

Instrumentation électronique en physique nucléaire

Masson - Paris

A. SHEPARD (1956)

Ceramics for archaeologist.

Carnegie Inst. Wash : public 609, Washington

E. SCHONFELD (1966)

ORNL 3975

W. SCHULZE (1968)

Z. Anal. Chem. 234 p 401

L.V. TAUSON (1954)

Sur les formes de certains éléments rares dans les roches éruptives.

Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. 95 p 1247-1250. Trad. S.I.G. n° 4379

M.S. TITE (1969)

Determination of the firing temperature of ancient ceramics by measurement of thermal expansion : a reassessment. Archaeometry 11, p 131-143

J.C. VERPLANKE (1971)

Full-energy peak efficiency calibration of a well type Ge (Li) gamma ray detector.

Nuclear Instruments and Methods 96 (1971) p 557-560

A. VINOGRADOV (1959)

The geochemistry of rare and dispersed chemical elements in soils.

Trad. Consultants Bureau N.Y.

M. WIERNIK (1971)

Comparison of several methods proposed for correction of dead-time losses in the gamma ray spectrometry of very short-lived nuclides.

Nuclear Instruments and Methods 95 p 13-18

WILLET (1970)

Nuclear Instruments and Methods 84 p 157-167

W.S. YOUNG, F.E. WHITMORE (1957)

Analysis of oriental ceramic wares by non destructive X ray methods.

Far Eastern ceram Bull 9, p 1-27

H.P. YULE (1967)

Nuclear Instruments and methods p 54-61

P.F. ZWEIFEL (1960)

"Neutron Self-Shielding"

Nucleonics 18, 174-175

